



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XVIII
ВЫП. I(65)
Сентябрь 1981

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XVIII
ВЫП. I(65)
Сентябрь 1981

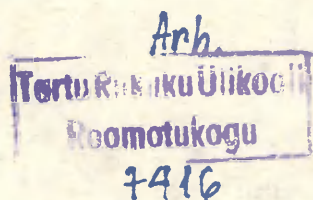
ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В.Пальм (отв.редактор)

А.Тальвик

М.Карельсон



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа в занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной.
3. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует приложить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
4. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями, актом экспертизы и авторской справкой по стандартной форме.
5. Сборник издается на двух языках – русском и английском; необходим, поэтому, идентичный русскому текст статьи на английском языке.
6. В английском варианте статьи:
 - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, 10,5 вместо 10.5);
 - б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, то перед "and" ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
 - в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behavior", а не "behaviour" и т.д.).
7. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".

8. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящих сборников, вышедших до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reakts.sposobn.organ.soedin"; после 1975 года - "Organic Reactivity".
9. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИОННОГО ЦИКЛОТРОННОГО
РЕЗОНАНСА С ФУРЬЕ-ПРЕОБРАЗОВАНИЕМ ВЛИЯНИЯ
СТРОЕНИЯ И СОЛЬВАТАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ НА
ОСНОВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АНИОНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

И.А. Коппель, Р.Й. Пиквер, А.Ю. Сюгис,
Э.Р. Суурмаа, Э.Т. Липшмаа

Лаборатория химической кинетики и катализа
Тартуского госуниверситета, г. Тарту, 202400, ЭССР,
Сектор физики Института химической и биологической
физики АН ЭССР, г. Таллин, 200001 ЭССР

Поступило 25 декабря 1980 г.

Сконструирован и построен спектрометр ионного циклотронного резонанса (ИЦР) высокого разрешения с Фурье-преобразованием и возможностями мультирезонанса и измерения кинетики, равновесия и сольватационных явлений в газовой фазе. Впервые измерена газофазная основность анионов некоторых О-Н и N-H кислот. Сопоставлены экспериментальные и вычисленные с использованием квантовохимических методов значения сродства к протону РА указанных классов отрицательно заряженных оснований и обсуждена зависимость РА от строения и среды.

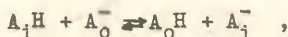
Спектроскопия ионного циклотронного резонанса является новой высокоэффективной экспериментальной методикой¹⁻³ как для количественного изучения кинетики, равновесия и механизмов ионно-молекулярных реакций в газовой фазе без влияния растворителя, так и для детального исследования влияния молекул реакционной среды на направление и характер проте-

кающих в ней процессов.

К настоящему времени этим методом в ряде случаев уже достигнута новая фундаментальная информация об особенностях некоторых типов ионно-молекулярных реакций в растворах и в газовой фазе (см. для обзора⁴).

Однако изучению влияния фторалкильных заместителей и непосредственно связанного с центром протонирования атома фтора на кислотно-основные равновесия (особенно с участием отрицательных ионов) в газовой фазе пока еще уделено недостаточно внимания. Относительно слабо изучено и влияние сольватационных взаимодействий на сродство к протону анионов многих классов.

С целью частичного восполнения этого пробела в настоящей работе для исследования влияния структурных и сольватационных эффектов на газофазную основность анионов кислот A_1H посредством изучения равновесия типа:



где A_1^- и A_O^- — исследуемое и стандартное (с известным значением сродства к протону) основание, были применены как метод спектроскопии ИЦР, так и квантово-химические расчеты.

Экспериментальная методика

Для измерений использовался сконструированный и построенный нами спектрометр ИЦР, который работает как с частотным сканированием (в стационарном и импульсном режимах), так и с Фурье-преобразованием (в импульсном режиме). Блок-схема нового спектрометра приведена на рис. 1.

Кубическая односекционная ячейка длиной ребра 20 мм функционирует ловушкой как для положительных, так и для отрицательных ионов. За направлением и характером взаимосвязанности изучаемых реакций мы наблюдали методом мульти-ИЦР (в наиболее простом частном случае — двойного резонанса). Парциальное давление каждого компонента было в интервале 10^{-6} — 10^{-9} Торр. Одновременно возможен раздельный напуск через клапаны тонкого регулирования фирмы

Вариан в систему до четырех соединений.

В качестве ионизирующих реагентов использовались $F_2N^-Cl^-$ и NO^- анионы, легко образующиеся под действием электронного удара относительно малой энергии на F_2NH , $t-BuCl$ и H_2O , соответственно.

В литературе показано⁵, что применение метода ИЦР с Фурье-преобразованием вместе со сверхпроводящим магнитом позволяет построить масс-спектрометр со сверхвысокой разрешающей силой.

На описываемом в настоящей работе спектрометре было показано, что высокое разрешение по массам достижимо даже при довольно низком магнитном поле. Так, при магнитной индукции магнитного поля 0,6 Т нами для ряда отрицательных ионов получено разрешение более 100 000, а для $C_6H_6^+$ иона более 50 000, показывающее, что даже спектрометры ИЦР без сверхпроводящего соленоида могут быть успешно применены в качестве аналитического масс-спектрометра.

На рис. 2 приведен масс-спектр ионов NOH^- и CH_3O^- , образующихся из CH_3ONO при диссоциативном захвате электронов низкой (менее 1.5 эВ) энергией (при $5 \cdot 10^{-8}$ Торр и 0.62Т). Процедура регистрации спектра следующая: образующиеся под действием электронного импульса (100 мс, 400 нА) ионы облучаются возбуждающим радиочастотным импульсом (200 мкс, 200 мВ) от декадного генератора подходящей частоты (306.7 кГц). После прекращения возбуждающего импульса начинается регистрация спада индуцированного сигнала во временной области через аналоговоцифровой преобразователь с частотой преобразования 800 Гц в 2К памяти ПИС 1086 мини-ЭВМ. Цикл заканчивается гасящим импульсом (100 мс), удаляющим все ионы из ячейки.

Функционирование спектрометра для количественного изучения газофазных равновесий переноса протона проведено на примере переизмерения констант равновесия некоторых хорошо изученных^{2, 3} неосложненных равновесных процессов с участием как нейтральных, так и отрицательно-заряженных оснований.

В настоящей работе нами впервые определена относительная основность $(CF_3)_3CO^-$ и $(CF_3)_2CHO^-$ алколят-ионов и

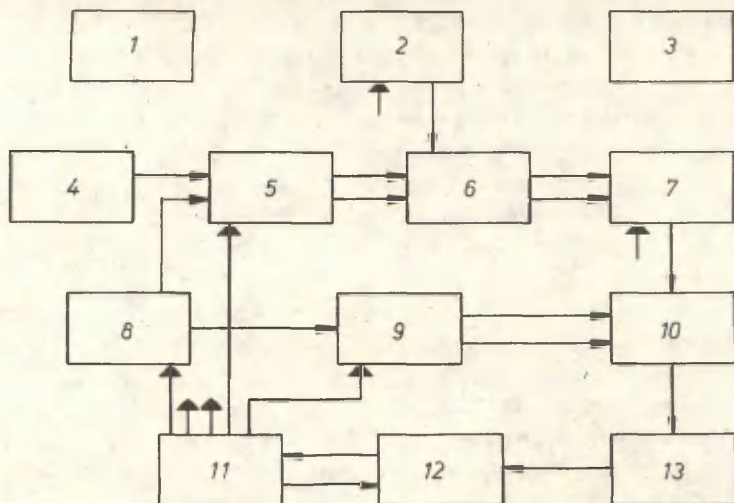


Рис. 1. Блок-схема спектрометра ИЦР с мостовым датчиком и возможностями Фурье-преобразования, мультирезонанса и измерения кинетики и равновесия химических реакций в газовой фазе. 1 -- Системы вакуумирования ($5 \cdot 10^{-9}$ Торр) и напуска; 2 -- Управление ячейкой; 3 -- Электромагнит (1 Т) с питанием; 4 -- Генераторы мультирезонанса; 5 -- Усилители мощности; 6 -- Ячейка с вспомогательным мостом; 7 -- Усилитель сигнала ИЦР; 8 -- Сканируемый декадный генератор (10 кГц -- 1 МГц); 9 -- Каналы опорного напряжения с фазовращением; 10 -- Фазовые детекторы; 11 -- Импульсный программный блок; 12 -- ЭВМ NIS-1086, дисплей, запись; 13 -- Фильтры, АЦП.

F_2N^- аниона.

Полученные результаты приведены в Таблице наряду с соответствующими экспериментальными значениями PA^6 как для стандартных, так и для некоторых других анионов O-H, N-H,

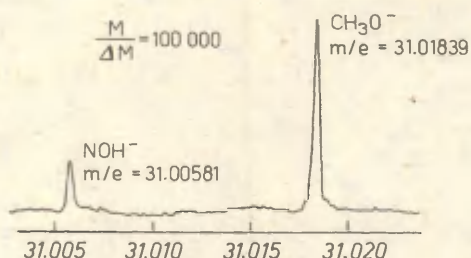


Рис..2. Абсорбционный ИДР спектр в частотной области, полученный Фурье-преобразованием спада индуцированного сигнала во временной области (16 накоплений) от анионов CH_3O^- и NOH^- образующихся из CH_3ONa под воздействием электронного удара.

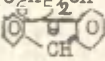
C-H и S-H кислот. В эту же таблицу для сравнения включены, кроме показателей основностей pK_a этих соединений в водном растворе⁷, также и предсказанные^{8, 9} на основе *ab initio* и полуэмпирических квантовохимических расчетов с использованием систем программ Гауссиан-70 и ППП/2 экспериментальные значения pK_a для ряда рассмотренных отрицательно заряженных оснований.

Таблица

Экспериментальные и предсказанные на основе квантовохимических расчетов сродства к протону $PA_{\text{эксп}}$ (в ккал/моль) оснований A_1 , их pK_a в воде и оценке брутто-сольватационных эффектов $\Delta pK_a(\text{сольв})$ (ккал/моль)^a

Основание A_1		$PA_{\text{эксп}}$	$PA_{\text{эксп}}^{4-31G}$	$PA_{\text{эксп}}^{\text{ППП}}$	$pK_a^{H_2O}$	$\Delta pK_a(\text{сольв})$
I	2	3	4	5	6	7
1.	HO^-	390.8 ^б	393.3	402.1	15.7	46.9
2.	FO^-	374 ^В	335.3 375.3 ^Г	380.5	-	-
3.	CH_3O^-	379.1	381.0	373.6	15.5	36.0
4.	CF_3O^-	334 ^В	312.3 340.5 ^Г	335.2	-	-
5.	FCH_2O^-	-	360.4 373.5 ^Г	356.8	-	-
6.	F_2CHO^-	-	362.0 ^Г	-	-	-
7.	$CH_3CH_2O^-$	376.1	-	372.3	16.0	32.0
8.	$CF_3CH_2O^-$	364.4	-	384.4	12.4	28.6
9.	$(CH_3)_2CHO^-$	374.1	-	367.2	17.1	29.2
10.	$(CF_3)_2CHO^-$	347.0 ^Д	-	332.2	9.3	12.9
11.	$HOOC^-$	367.9 ^В	351.9	382.8	11.6	29.9
12.	$(CH_3)_3CO^-$	373.3	-	363.9	19.2	25.8
13.	$(CF_3)_3CO^-$	331.8 ^Д	-	323.4	5.3	2.0
14.	ClO_4^-	285 ^В	289 ^Г	284	-1.7 [±]	-8 -29
15.	NO_3^-	324.6	-	295.1	-1.5	4.1
16.	CNO^-	338.0	329.2	320.5	3.4	11.6
17.	$HCOO^-$	345.2 ^б	334.9	343.8	3.75	18.4
18.	$FCOO^-$	333 ^В	-	-	-	-
19.	CH_3COO^-	348.5 ^б	-	346.6	4.75	21.1
20.	FCH_2COO^-	337.6	-	-	2.55	12.2
21.	F_2CHCOO^-	330.0 ^б	-	-	1.30	6.1
22.	Cl_2CHCOO^-	328.4	-	-	1.30	4.8
23.	CF_3COO^-	322.7 ^б	-	328.5	-0.3	0
24.	$C_6H_5COO^-$	338.8	-	-	4.20	10.9
25.	$3-ClC_6H_4COO^-$	332.8	-	-	3.82	5.4
26.	$3-NO_2C_6H_4COO^-$	327.7	-	-	3.50	41.5

1	2	3	4	5	6	7
27.	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$	327.7	-	-	3.43	2
28.	$\text{O}_6\text{H}_5\text{O}^-$	349.8	-	-	10.00	15.0
29.	$3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$	334.2	-	-	8.40	1.5
30.	$3\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{O}^-$	335.2	-	-	8.61	0
31.	$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{O}^-$	344.0	-	-	9.28	0
32.	$3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$	340.1	-	-	-	-
33.	$4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$	337.8	-	-	-	-
34.	$3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$	350.3	-	-	10.10	15.0
35.	$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$	351.7	-	-	10.27	14.5
36.	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{O}^-$	347.3	-	-	9.90	15.0
37.	HS^-	353.4	-	338.7	7.0	21.1
38.	FS^-	-	316.8	329.7	-	-
39.	CH_3S^-	359.0	357.7 ^r	335.7	10.33	24.5
40.	CF_3S^-	-	338.2 ^r	313.4	-	-
41.	I^-	314.3	-	-	11	6.8
42.	Br^-	323.6	-	-	-9	10.9
43.	Cl^-	333.6 ⁶	-	-	-7	19.7
44.	F^-	371.5 ⁶	-	-	3.18	44.2
45.	H_2N^-	403.6	403.7	403.9	35	34.0
46.	FNH^-	-	380.3	388.8	-	-
47.	F_2N^-	360.0 ^d	352.3 ^r	374.9	-	-
48.	CH_3NH^-	403.2	383.9 ^r	387.5	-	-
49.	CF_3NH^-	-	368.3 ^r	362.5	-	-
50.	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$	-	375 ^r	363.2	-	-
51.	$(\text{CF}_3)_2\text{N}^-$	-	-	324.6	-	-
52.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^-$	360.7	-	-	17.5	13.6
53.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^-$	367.1	-	-	27	8.8
54.	$3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}^-$	359.1	-	-	25.4	3.4
55.	$3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}^-$	367.6	-	-	-	-
56.	$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NH}^-$	363.1	-	-	-	-
57.	$4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}^-$	355.6	-	-	-	-
58.	$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}^-$	368.2	-	-	27	8.2
59.	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NH}^-$	365.5	-	-	-	-
60.	CH_3^-	416.6	432.6	424.2	40	41.5
61.	FCH_2^-	390	-	402.0	-	-
62.	F_2CH^-	384	-	386.0	-	-

1	2	3	4	5	6	7
63.	F_3C^-	375.6	-	366.4	26.5	17.0
64.	$CF_3CH_2^-$	-	-	371.1	-	-
65.	$CH_3CH_2^-$	-	-	422.0	-	-
66.	$(CH_3)_3C^-$	-	-	415.0	-	-
67.	$(CF_3)_3C^-$	-	-	321.6	7	-8.8
68.	$NCCH_2^-$	372.2	-	-	25	16.3
69.	$(NC)_2CH^-$	336.1	-	-	11.2	0
70.	NC^-	353.1	337.5	351.9	12.9	11.5
71.	$C_6H_5C(CN)H^-$	351.9	-	-	20.8	≤ 2
72.	$C_6H_5C \equiv C^-$	370.0	-	-	23.2	15.6
73.	$(C_6H_5OOC)_2CH^-$	348.3	-	-	15.2	5
74.	$(CH_3CO)(CF_3CO)CH^-$	328.5	-	-	6.30	0
75.	$(O_2N)_2C^-$	-	-	280	0	-40.8
76.	$O_2NCH_2^-$	358.7	-	-	10.21	20.4
77.	$CH_3SOCH_2^-$	372.7	-	-	34	2.5
78.	$CH_3SO_2CH_2^-$	366.6	-	-	28.5	≤ 3
79.	$C_6H_5SO_2CH_2^-$	362.7	-	-	29.0	0
80.	$C_6H_5COCH_2^-$	363.2	-	-	15.8	18.4
81.	$(CH_3CO)_2CH^-$	343.7	-	-	8.8	8.8
82.	$C_6H_5CH_2^-$	379.0	-	-	42	(O) ^e
83.	$(C_6H_5)_2CH^-$	364.5	-	-	32.2	(O) ^e
84.		353.3	-	-	22.6	(O) ^e

Примечания:

а = Если особо не указано, приведенные в третьей графе значения $PA_{\text{эксп}}$ взяты из источника⁶. В четвертой и пятой графах представлены предсказанные соответственно на основе *ab initio*⁸ (Гауссиан-70, 4-31G базис) и полуэмпирических⁹ квантовохимических (ППДП/2) расчетов ожидаемые "экспериментальные" значения $PA(PA_{4-31G}^{\text{эксп}}$ и $PA_{\text{ППДП}}^{\text{ППДП}}$); в шестой колонке для сравнения приведены величины pK_a этих же оснований для водного раствора⁷. В последней, седьмой графе приведены оцененные описанным в тексте способом величины (в ккал/моль) гидратационных эффектов $\Delta pK_a(\text{сольв})$.

- б - Стандартное основание A_0^- , использованное в этой работе.
- в - Термохимический расчет, настоящая работа.
- г - Ab initio Гауссиан 70 расчет, STO-3G базис.
- д - Измерено в этой работе.
- е - По определению: см. текст.

Обсуждение результатов

Сольватационные эффекты. Для грубо-оценочной оценки сольватационных эффектов среды¹⁰, сопровождающих переход ионно-молекулярной реакции переноса протона из газовой фазы в растворитель (в частном случае - в воду) целесообразнее всего исходить из подхода развитого Бордуэллом¹¹ и Тафтом¹². Для этой цели на Рис. 3 данные по газофазным РА для ряда анионов из Таблицы отложены от соответствующих значений pK_a , измеренных в водной среде.

Прямая линия (I) с наклоном единица проведена через точки, принадлежащие анионам A_1^- , которые как и их сопряженные кислоты A_1H не способны к специфической сольватации посредством водородной связи из-за весьма значительной делокализации заряда как в депротонированном (отсутствие гидратов типа $A_1^- \cdots HON$), так и в протонированном (неспособность к образованию гидратов типа $A_1H \cdots O \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \end{smallmatrix}$) состояниях. Следуя источнику¹² в качестве таких оснований избраны сопряженные карбоанионы толуола, дифенилметана и флуорена (см. Рис. 3 и Таблицу). Понятно, что величина горизонтального отклонения любых других точек от этой линии может в общем случае служить лишь определенной брутто-мерой интенсивности суммарных неспецифических и специфических сольватационных взаимодействий молекул растворителя с молекулами кислоты A_1H и соответствующим анионам A_1^- .

Специфическая нуклеофильная сольватация A_1H посредством водородной связи стабилизирует исходное состояние (уменьшение кислотности кислоты), а специфическая электрофильная сольватация аниона A_1^- - депротонированную форму (сила кислоты A_1H возрастает, сила конъюгированного с ней основания A_1^- - падает), поэтому, в частном случае,

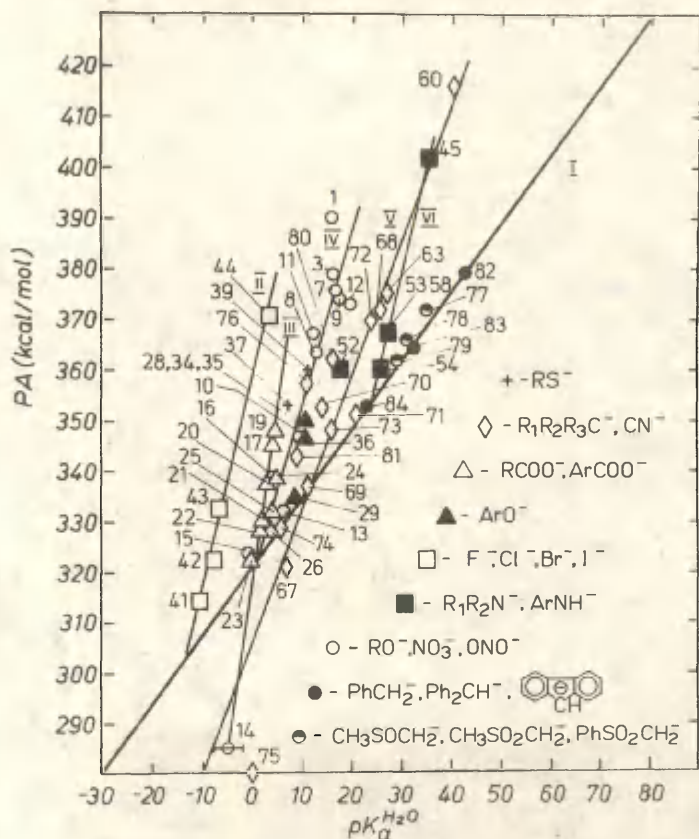


Рис. 3. Зависимость между газофазными РА и величинами pK_a для водного раствора для различных оснований A_1^- . Сплошная прямая линия (I) проведена с наклоном единица через точки (●), соответствующие неосложненной сольватацией реакции переноса протона.

постоянства вклада неспецифической сольватации из-за полной взаимной компенсации специфических сольватационных эффектов в исходном и конечном состояниях может возникнуть особая ситуация, когда на прямую (I) вместе с ароматическими карбанионами попадают и основания, подверженные специфической сольватации одинаковой силы в обоих состояниях. Понятно, что в общем случае аналогичная ситуация нулевого брутто-эффекта среды может возникнуть и в случае неполной компенсации вкладов как специфической, так и неспецифической сольватации (например, большая по сравнению со стандартной серией соединений (прямая (I)) неспецифическая стабилизация анионной формы A_1^- и компенсирующий эффект дополнительной специфической нуклеофильной сольватации нейтральной кислоты A_1H).

Отклонения точек от линии I по оси pK_a в сторону больших кислотностей (уменьшение численных значений pK_a) A_1H должны свидетельствовать о доминирующей роли экстрастабилизации анионной формы, а горизонтальные отклонения в сторону уменьшения их кислотности (увеличение силы основания) должны быть следствием более существенной роли специфической нуклеофильной сольватации исходной кислоты. Рис. 3 показывает, что в подавляющем большинстве случаях доминирует стабилизация отрицательно заряженной анионной формы комбинированным действием неспецифических и специфических сольватационных взаимодействий, причем наибольшие отклонения от прямой (I) наблюдаются для анионов относительно малых размеров (CH_3^- , HO^- , H_2N^- , F^- и др.), отличающиеся большей концентрацией отрицательного заряда на сольватационном центре. Видно, что в пределах отдельных подсемейств (анионы галогенов (прямая (II)), карбоксилат-ионы, NO_3^- и, видимо, ClO_4^- (III), алколят- и фенолят-ионы, $O_2NCH_2^-$, HO^- (IV), некоторые карбанионы ($(NC)_2CH^-$, $NCCH_2^-$, $C_6H_5C\equiv C^-$, $(CH_3CO)(CF_3CO)CH^-$, $C_6H_5COSH_2^-$, $C_6H_5C(CN)CH^-$, $(C_2H_5OOC)_2CH^-$ (V)), H_2N^- и анид-ионы (VI)) тенденция к доминированию стабилизации анионной формы падает, как правило, с увеличением размеров аниона (т.е. в сторону большего подобия со стандартной серией) и (или) введением электроотрицательных заместителей. Причины этих явлений

сложные. Так, увеличение эффективного радиуса иона вследствие увеличения его размеров или лучшей делокализации заряда должна привести к уменьшению интенсивности неспецифической электростатической, так и электрофильной специфической сольватации анионной формы кислоты. Введение более электроотрицательных значений, в свою очередь, ведет к уменьшению истинной основности аниона (т.е. к увеличению электрофильной стабилизации посредством водородной связи) и к повышению кислотности кислоты, которая должна результироваться в большей нуклеофильной стабилизации и нейтральной формы A_1H .

Небольшой или практически нулевой брутто-эффект среды характерен $(CF_3)_3CO^-$, CF_3COO^- , NO_3^- , $(CH_3CO)(CF_3CO)CH^-$, $C_6H_5C(CN)H^-$, $3-CF_3C_6H_4NH^-$, $3-NO_2^-$ и $3-CNC_6H_4O^-$, I^- и некоторым другим анионам (см. Таблицу и Рис. 3).

К представителям соединений A_1H отличающиеся более сильной стабилизацией нейтральной формы кислоты принадлежат хлорная кислота, тринитрометан и, видимо, $(CF_3)_3CH$ в случае которых как специфическая, так и неспецифическая сольватация анионов компенсированы и подавлены (значительная делокализация заряда, наличие сильно-электроотрицательных заместителей) комбинированным действием весьма существенной нуклеофильной стабилизации высокоэлектрофильной нейтральной формы кислоты и неспецифической сольватацией.

Некоторые оценки интенсивности брутто-сольватационных эффектов приведены в последней колонке Таблицы, где мерой экстра-сольватационной стабилизации (по сравнению с соединениями, определяющими прямую (I)) избрана величина (в ккал/моль) горизонтального отклонения ($\Delta pK_{a(сольв)}$) данной точки от прямой (I)*.

* Положительные значения характеризуют преобладающую сольватационную стабилизацию анионной формы A_1^- , а отрицательные величины $\Delta pK_{a(сольв)}$ свидетельствуют об экстра-стабилизации кислоты A_1H .

Из Рис. 3 отчетливо видны многочисленные случаи инверсии присущей для водного раствора последовательности основности различных по своей химической природе оснований при переходе из воды в газовую фазу. Здесь уместно лишь обратить внимание на поведение измеренных в этой работе соединений. Так, хотя в воде⁷ $(\text{CF}_3)_3\text{CCH}$ и $(\text{CF}_3)_2\text{CHCH}$ по своей кислотности ($\text{pK}_a = 5.2$ и 9.3) и уступают уксусной кислоте (4.75), то в газовой фазе они уже соответствуют на 12.3 и 1.1 единиц pK более сильные, чем CH_3COOH кислоты (сольватационный эффект составляет 17.3 и 7.6 ккал/моль). Можно также отметить, что из изученных нами пар оснований еще больший сольватационный эффект (18.4 ккал/моль) ответствен за инверсию основностей Cl^- ($\text{pK}_a = -7$)⁷ и $(\text{CF}_3)_3\text{CO}^-$ анионов.

Структурные эффекты фтор-содержащих заместителей. При анализе эффектов строения можно исходить из предположения^{12,13}, что газофазная кислотность или основность соединений различных классов определяются, в основном, индукционными, поляризационными и резонансными характеристиками заместителей. Для отдельного количественного рассмотрения влияния указанных структурных факторов целесообразно пользоваться соответствующим образом подобранными модельными соединениями, свойства которых зависят лишь от одного из вышеуказанных типов воздействий. Поляризуемости атомов фтора и водорода практически равны¹³, поэтому при условии примерного равенства или пренебрежимости резонансных эффектов сопровождающий замену атома водорода на фтор или алкильной группы на соответствующий фторзамещенный радикал структурный эффект должен определяться лишь разностью индукционных эффектов замещенного и незамещенного радикалов.

Судя по величинам¹⁴ индукционных констант Тафта σ^* для фтора (3.19) и CF_3 -группы (от 2.6 до 3.3) следует ожидать примерного равенства эффектов замены F на H и CF_3 на CH_3 . Анализ данных из таблицы приводит к ситуации, представленной на Рис. 4. Для большей общности дополнительно включены и имеющиеся данные^{2, 4, 6, 8} по аналогичному эффекту замещения в нейтральных основаниях B_1 (амины, спирты, прос-

тые эфиры, карбоксильные кислоты, кетоны, альдегиды).

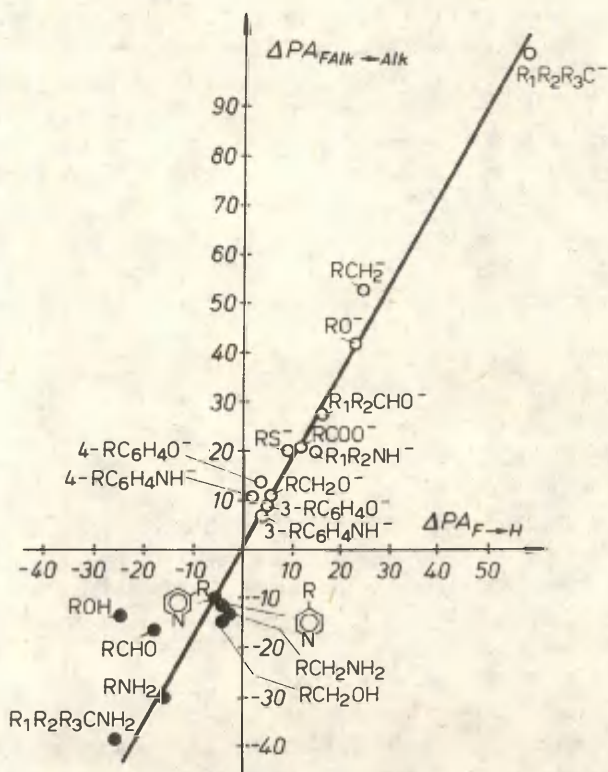


Рис. 4. Сравнение эффектов замены фторалкильных радикалов на алкильную группу ($\Delta PA_{Falk \rightarrow Alk}$) и замещения атома фтора на атом водорода ($\Delta PA_{F \rightarrow H}$) на основность некоторых классов анионов F_{A_i} (○) и нейтральных оснований B_i (●) в газовой фазе.

Видно, что оба эффекта варьируют в весьма широких пределах (от +100 до -40 ккал/моль) в зависимости от зарядности

и химической природы основания. При этом, в пределах точности имеющихся данных, между ними соблюдается прямая пропорциональность типа:

$$\Delta P_{\text{FAlk} \rightarrow \text{Alk}} = \alpha \Delta P_{\text{F} \rightarrow \text{H}},$$

где α близок к 2. . Другими словами, перфторалкильный эффект превышает почти дважды по своей интенсивности аналогичный эффект замены атома фтора на атом водорода. Из Рис. 4 видно, что прямая линия действительно проходит через начало координат, который в данном случае для всех классов соединений соответствует точке для заместителей, удаленных на бесконечное расстояние от реакционного центра.

Из указанной простой зависимости отклоняются лишь данные для нейтральных оснований типа ROH , RCHO , $\text{R}_1\text{R}_2\text{CO}$, где эффект атома фтора в непосредственной близости к центру протонирования выражен "аномально" сильно,

Причины вышерассмотренного эффекта доминирования влияния перфторалкильных радикалов над атомом фтора будут рассмотрены в отдельной публикации.

Обнаруженное на примере реакции газофазного переноса протона преобладание влияния фторалкильных заместителей над эффектом F атома тесно напоминает поведение этих же заместителей в растворах¹⁵.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Леман, М. Берси. Спектроскопия ионного циклотронного резонанса, М., "Мир", 1980.
2. J.F.Wolf, R.H.Staley, I.Koppel, M.Taagepera, R.T.McIver, Jr., J.L.Beauchamp, R.W.Taft, J.Am.Chem.Soc., 99, 5417 (1979).

3. J.E.Bartmess, J.A.Scott, R.T.McIver, Jr., *ibid.*, 101, 6046 (1979).
4. М.И.Кабачник. Усп. хим. 48, 1523(1979).
5. M.Alleman, H.Kellerhals, K.-P.Wanczek. Chem. Phys. Lett. 75, 328(1980).
6. И.А.Коппель, У.Х.Мельдер, Р.Й.Пиквер. Реакц. способн. орган. соедин. 17, 460(1980); P.Kebarle, Ann. Rev. Phys. Chem., 28, 445(1977); G.Kemister, A.Pross, L.Radon, R.W. Taft, J.Org. Chem., 45, 1056(1980).
7. В.А.Пальм (ред.). "Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций", т. I(I) и 2(I), М., ВИНТИ, 1975, 1976; А.Альберт, Е.Сергент, "Константы ионизации кислот и оснований", М., "Химия", 1964.
8. И.А.Коппель, М.Б.Комизароу, Реакц. способн. орган.соедин. 17, 498(1980).
9. И.А.Коппель, У.Х.Мельдер, *ibid.*, 18, 54 (1981).
10. I.A.Koppel, V.A.Palm, в книге: N.B.Chapman, J.Shorter (Eds.), "Advances in LFER", Plenum. New York, 1972, с. 203. C.Reichardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1979.
11. F.G.Bordwell, W.S.Matthews, G.E.Drucker, Z.Margolin, J.E. Bartmess, J.Am. Chem. Soc., 97, 3226(1975).
12. R.W.Taft в книге: P.Ausloos (Ed.), "Kinetics of Ion Molecule Reactions", NATO Advanced Study Institute Series (B-Physics), 40, 271(1979), Plenum, New York.
13. И.А.Коппель, М.М.Карельсон. Реакц. способн. орган.соедин. II, 985(1975).
14. И.А.Коппель, М.М.Карельсон, В.А.Пальм, *ibid.*, II, 99 (1974).
15. О.А.Реутов, И.П.Белецкая, К.П.Бутин. "СН-кислоты", М., "Наука", 1980.

Ab initio SCF LCAO MO РАСЧЕТЫ МОЛЕКУЛ.
П. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ*

И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, М.Б. Комизароу
Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского
госуниверситета (г. Тарту, ЭССР, СССР),
Отделение химии Университета Британской Колумбии
(г. Ванкувер, Канада)

Поступило 5 января 1981 г.

Проведены ab initio SCF LCAO MO расчеты потенциалов ионизации (IP) нескольких классов соединений, используя систему программ ГАУССИАН-70 на базисах STO-3G и 4-31G.¹⁻³ Результаты сравниваются с рассчитанными полуэмпирическим методом CNDO/2. Установлена достаточно общая линейная зависимость между фотоэлектронными спектрами (ФЭС) и рассчитанными ab initio энергиями МО. Вычисленные ab initio значения средств к протону (РА) находятся в линейной зависимости от энергии высшей занятой орбитали данных соединений в хорошем согласии с установленной ранее линейной зависимостью между экспериментальными значениями РА и IP. При этом расщепленный 4-31G базис имеет определенное преимущество перед минимальным базисом STO-3G

* См. ссылку⁴ для предыдущего сообщения этой серии.

Первые попытки сравнения результатов квантовохимического расчета с экспериментальными данными связаны с энергиями занятых молекулярных орбиталей. По теореме Куупманса⁵, для молекулы с закрытой оболочкой *ab initio* SCF методом вычисленная энергия МО приблизительно равна энергии ионизации электрона с этой орбитали с обратным знаком. При этом предполагают неизменность МО (отсутствие реорганизации электронной оболочки) при переходе от молекулы к ион-радикалу в процессе ионизации и отсутствие разности в энергиях корреляции. Пренебрежение стабилизацией катион-радикала из-за реорганизации МО при уходе электрона приводит к переоценке значения IP, в то время как игнорирование различия в энергиях корреляции катион-радикала и основного состояния молекулы (вероятно, в первом эта энергия больше) обуславливает недооценку этой величины⁶. Таким образом, только в случае, если сумма названных эффектов постоянна или является линейной функцией от IP, можно ожидать соблюдения линейного соотношения..

$$IP = \alpha \epsilon_{SCF} + \beta \quad (1)$$

Лишь в предельном частном случае полной компенсации этих эффектов или постоянства их разности указанная линейность должна превратиться в простое равенство $IP = -\epsilon_{SCF}$, где $\alpha = -1$ и $\beta = 0$.

Естественно, что указанные ограничения теоремы Куупманса являются инвариантными относительно природы (нейтральная молекула, свободный радикал или ион) ионизуемой частицы.

В данной работе главное внимание уделяется соединениям с неподеленными парами электронов. В связи с этим следует отметить, что увеличение степени локализации соответствующей МО приводит к повышению ожидаемого вклада энергии реорганизации. Для молекул с открытой оболочкой проявляются дополнительные осложнения при применении теоремы Куупманса, связанные с тем обстоятельством, что волновые функции для таких соединений могут не быть представлены простыми детер-

минантами Слэйтера⁶.

Так как учет всех этих факторов сложен и к настоящему времени общий алгоритм вычисления поправок неизвестен, обычно принято использовать теорему Куупманса при сравнении энергии МО с экспериментальными IP, хотя известны многие случаи ее непригодности¹⁷. Сравнение вычисленных согласно теореме Куупманса энергий МО с потенциалами ионизации, определенными из фотоэлектронных спектров (ФЭС) молекул, проведено, как правило, лишь для относительно небольшого числа молекул. Только в нескольких работах сделана попытка проверить эту зависимость в пределах гомологического ряда. Так в работе⁶ для енольных соединений получено соотношение:

$$IP = -0.74\epsilon_{STO-3G} + 3.77 \quad (2)$$

а в работе⁷ приводится зависимость для диметоксибензолов

$$IP = -0.70\epsilon_{STO-3G} + 3.75 \quad (3)$$

С другой стороны, потенциалы ионизации могут быть вычислены как разности ΔE в полных энергиях E_{tot} исходной молекулы M и конечного состояния — катион-радикала:

$$IP = \Delta E = E_{tot}(M) - E_{tot}(M^+) \quad (4)$$

Так как для вычисления более высоких IP (кроме первого) требуется расчет молекулярных ионов в возбужденных состояниях, то, как правило, ограничиваются лишь расчетами первых потенциалов ионизации.

Понятно, что успех такой вычислительной схемы как и применимость теоремы Куупманса существенным образом зависят от постоянства энергии корреляции электронов в процессе ионизации молекулы.

В настоящей работе, используя расчетные (базис 4-31G) данные из работы⁸, соблюдение зависимости IP от ΔE было проверено в координатах уравнения типа*

* Ради большей общности допускалось наличие ненулевого свободного члена

$$IP = \alpha \Delta E + \beta, \quad (5)$$

где α и β константы, путем линейного регрессионного анализа первых IP для 25 соединений (см. табл. I и рис. I).

Получен следующий результат:

$$\begin{aligned} IP &= 0.72(0.03)\Delta E + 4.45(0.32) & (6) \\ r &= 0.982; s = 0.33 \text{ eV}, \Delta IP_{\max} = 6.5 \text{ eV}; \\ s\% &= (s/\Delta IP_{\max}) \cdot 100 = 5.1; n = 34, \end{aligned}$$

где r — коэффициент корреляции

s — стандартное отклонение

n — число точек

ΔIP_{\max} — максимальный диапазон изменения IP экспериментальных значений IP

Как здесь, так и в дальнейшем в скобках приведены погрешности регрессионных коэффициентов.

Как уже отмечено выше, из практических соображений анализ ФЭС легче всего провести применяя теорему Куупманса. Для этих целей в настоящей работе нами проведены расчеты молекул и монов методом *ab initio* SCF LCAO MO используя систему программ ГАУССИАН-70 на базисах STO-3G и 4-31G со стандартными^{2, 3} масштабными факторами. Геометрии рассмотренных молекул приведены в работе⁴. Расчеты выполнены на ЭВМ Amdahl 470 V/6-11 в ВЦ университета Британской Колумбии (г. Ванкувер, Британская Колумбия, Канада). Изучалась зависимость значений IP, определенных из ФЭС, от энергии MO, вычисленных *ab initio* методами. Для первых вертикальных потенциалов ионизации зависимость от энергии высшей занятой MO (см. табл. 2) выражается зависимостями (7) — (9).^{*}

^{*} Уравнение (7) заимствовано из работы⁹.

Таблица I

Первые экспериментальные вертикальные потенциалы ионизации IP и их вычисленные согласно уравнению (4) на базисе 4-31G значения. Данные из работы²⁸

№ пп	Соеди- нение	IP	ΔE	№ пп	Соеди- нение	IP	ΔE
1.	H ₂	15.43	14.76	18.	C ₂ H ₄	10.51	8.87
2.	C	11.26	10.70 ^б	19.	C ₂ H ₆	12.1	10.40
3.	CH	11.13	10.09	20.	HCO	9.83	7.9
4.	CH ₂	10.4	8.18	21.	H ₂ OO	10.88	9.54
5.	CH ₃	9.84	9.05 ^б	22.	MeF	13.05	11.33
6.	CH ₄	13.5	12.14	23.	MeOH	10.96	9.37
7.	N	14.53	13.84	24.	N ₂	15.58	15.93
8.	NH	13.1	11.7	25.	NN=NH	10.02	8.83 ^б
9.	NH ₂	11.4	9.16	26.	H ₂ NOH	10.56	8.29
10.	NH ₃	10.72	8.20	27.	NF	13.1	13.67 ^б
11.	O	13.62	11.63 ^б	28.	O ₂	12.31	11.43
12.	OH	13.17	11.27	29.	H ₂ O ₂	11.7	10.20
13.	H ₂ O	12.60	10.74	30.	OF	13.1	12.13
14.	F	17.42	15.31 ^б	31.	FOH	13.0	11.92
15.	HF	16.03	13.95 ^б	32.	F ₂	15.82	16.14
16.	C ₂	11.9	10.27	33.	N ₂ H ₄	9.93	6.42 ^б
17.	C ₂ H ₂	11.4	9.85	34.	C ₆ H ₆	9.25	8.14 ^а

а — из работы¹¹, не удовлетворяет уравнению (6)

б — значения, не удовлетворяющие уравнению (6).

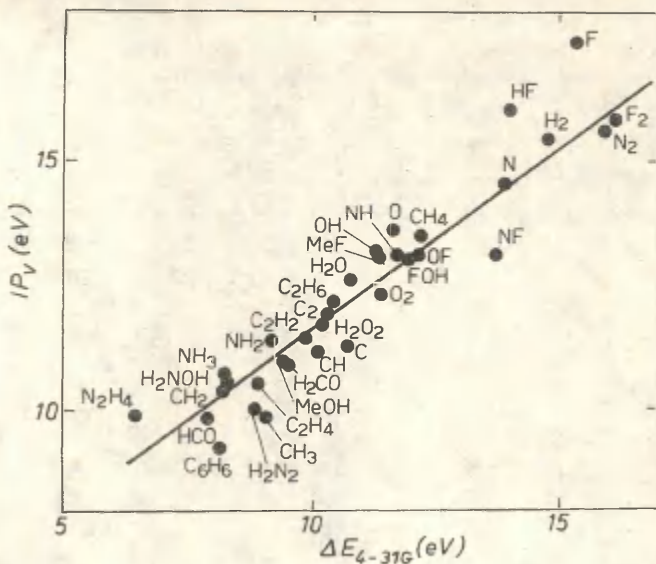


Рис. I. Зависимость между первыми вертикальными потенциалами ионизации и энергиями ионизации, рассчитанными на базисе 4-31G в соответствии с уравнением (6) в тексте.

$$IP_1 = 0.94(0.04) \varepsilon_{\text{CNDO}} + 2.23(0.39) \quad (7)$$

$r=0.95$; $s=0.35$ $\Delta IP_{\text{max}}=7.38$ $s\%=4.7$; $n=62$,

$$IP_1 = 0.75(0.02) \varepsilon_{3G} + 3.82(0.20) \quad (8)$$

$r=0.983$; $s=0.57$ $\Delta IP_{\text{max}}=12.2$ $s\%=4.7$; $n=35$

$$IP_1 = 0.77(0.02) \varepsilon_{4-31G} + 1.85(0.25) \quad (9)$$

$r=0.988$; $s=0.43$ $\Delta IP_{\text{max}}=13.5$ $s\%=3.2$; $n=33$

Как указано в⁹, вычисление полуэмпирическим методом CNDO/2 первого вертикального IP молекулы как разности энергии молекулы и соответствующего ион-радикала не приводит к удов-

Таблица 2

Первые вертикальные потенциалы ионизации и энергии
высших занятых МО

Лит. ПП	Соединение	IP	Лит.	$-\varepsilon_{4-31G}$	Лит.	$-\varepsilon_{3G}$	Лит.
1	2	3	4	5	6	7	8
I.	NH_3	10.72	I2	10.94	32	9.75	37
2.	MeNH_2	9.66	I2	10.20	33	-	-
3.	EtNH_2	9.50	I2	10.0	32	-	-
4.	ClNH_2	10.60	I3	10.85	33	-	-
5.	N_2H_2	10.02	I4	11.14	34	9.07	34
6.	Me_3N	8.55	I2	9.44	33	-	-
7.	F_3N	13.73	I5	14.89	35	10.62 ^a	35
8.	Me_2NH	8.94	I6	9.71	I6	-	-
9.	F_2NH	12.36	I7	14.04	35	10.18	35
10.	HONH_2	10.56	I8	11.23	35	6.61 ^a	35
11.	H_2NCHO	10.32	I2	11.12	33	9.08	36
12.	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	10.28	20	-	-	8.66	36
13.	Пиридин	9.67	I2	11.12	37	9.20	37
14.	F_3NO	14.3	21	15.5	38	7.78 ^a	35
15.	Me_3NO	8.43	I9	-	-	4.12 ^a	35
16.	HNO_3	12.44	22	-	-	7.85 ^a	35
17.	1,2-дiazин	9.3	I2	10.75	37	-	-
18.	1,3-дiazин	9.7	I2	10.84	37	-	-
19.	1,4-дiazин	9.4	I2	11.13	37	-	-
20.	HCN	13.60	I2	13.52 ^a	33	13.41	37
21.	MeCN	12.18	I2	12.54	33	-	-
22.	$(\text{CN})_2$	13.36	I2	-	-	11.84 ^a	35
23.	H_2O	12.6	I2	13.57	35	-	-
24.	MeOH	10.96	I2	12.16	33	-	-
25.	Me_2O	10.04	I6	11.36	I6	-	-
26.	CF_3OF	13.63	23	16.65 ^a	39	11.34	39

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8
27. F_2O		13.25	24	15.65	35	10.64 ^a	35
28. FOH		13.0	25	14.91	35	10.33 ^a	35
29. O_2		12.3	12	-	-	10.25	35
30. H_2CO		10.86	12	11.91	33	9.64	36
31. $MeCHO$		10.23	12	11.51	33	9.17	41
32. Me_2CO		9.70	12	11.12	33	8.76	41
33. $(CHO)_2$		10.52	26	-	-	8.92	36
34. F_2CO		13.6	12	-	-	11.18 ^a	36
35. $FCHO$		12.55	27	-	-	10.45	36
36. $MeSH$		9.44	28	-	-	6.71	35
37. Me_2PH		9.10	16	9.12	16	-	-
38. $\triangle S$		9.03	16	9.36	16	6.92	29
39. $\triangle P-H$		9.75	16	9.88	16	7.92	16
40. Me_2S		8.68	16	9.03	16	-	-
41. $\triangle O$		10.57	29	-	-	9.91	29
42. $\triangle O$		10.26	29	-	-	9.67	29
43. $\triangle O$		9.94	29	-	-	8.16	29
44. $\triangle S$		8.88	29	-	-	6.65	29
45. $\triangle S$		8.89	29	-	-	6.76	29
46. HCl		12.74	12	12.75 ^a	33	11.42	42
47. $MeCl$		11.22	12	11.70	33	10.36	42
48. $EtCl$		10.97	12	-	-	10.18	42
49. $i-PrCl$		10.78	30	-	-	10.00	42
50. $t-BuCl$		10.61	30	-	-	9.91	42
51. FCl		12.77	12	18.14 ^a	33	-	-
52. HF		16.03	12	17.08 ^a	33	12.63 ^a	40
53. MeF		13.05	12	14.20	33	11.38	40
54. $i-PrF$		11.1	31	12.82	40	10.54	40
55. EtF		12.43	12	13.42	33	10.86	40
56. $FCH=CH_2$		10.58	12	10.55	33	8.50	40
57. F_2		15.82	12	18.14	33	-	-
58. NO_3^-		3.9	10	-	-	-0.02	35

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8
59. ClO_4^-	5.82	10	-	-	2.77	35	
60. FO_4^-	1.4	10	3.67 ^a	35	-4.24	35	
61. ClO^-	2.9	10	4.23 ^a	35	-0.03	35	
62. NO_2	2.36	10	-0.26	35	-2.03	35	
63. HOO^-	3.0	10	0.19 ^a	35	-4.67 ^a	35	
64. F_2N^-	3.0	10	4.12 ^a	35	-	-	
65. SF^-	2.5	10	1.72	35	-	-	
66. O_2^-	-	-	0.26	35	-	-	
67. FCH_2O^-	-	-	0.25	35	-	-	
68. H_2NO^-	-	-	0.07	35	-	-	
69. FNH^-	-	-	0.55	35	-	-	
70. O_2^{2-}	-	-	-8.68	35	-	-	
71. CF_3NH_2	-	-	-	-	10.04	35	

a — значения, не удовлетворяющие уравнениям (8) и (9).

летворительному результату, в то время как использование метода *ab initio* на базисе 4-31G приводит к определенному улучшению результата. Точка HF выпадает из линейной зависимости, описываемой уравнениями (8) и (9), а также (6).

Установление общей зависимости между рассчитанными энергиями занятых МО и определенных из ФЭС значениями IP является сложной задачей по нескольким причинам. Так известно¹⁰, что недостатки теоремы Куупманса проявляются особенно заметно в случае энергий внутренних МО.

С другой стороны, нет гарантии в том, что из ФЭС определены все имеющиеся в данной области спектра линии. Дело в том, что в расчетных спектрах часто имеются линии, расположенные настолько близко друг к другу, что их вряд ли удалось бы разрешить в эксперименте.

Действительно, стоит ошибиться при отнесении лишь одной линии в ФЭС, как все следующие за ней спектральные линии так-

же будут сопоставлены неверно.

Однако, несмотря на эти трудности, при анализе множества спектров, особенно менее осложненных, можно, как нам кажется, уловить определенную общую зависимость. Статистическую обработку имеющихся данных предпочтительнее провести в координатах линейной зависимости определенных из ФЭС ионизационных потенциалов IP_1 от расчетных значений энергии i -той МО ε_{calc} :

$$IP_i = \alpha'' \varepsilon_{calc} + \beta'' \quad (10)$$

где α'' и β'' — постоянные.

При такой обработке данных следует ожидать, что выборкам с адекватно сопоставленными экспериментальными и расчетными ФЭС будут соответствовать корреляции с наивысшими коэффициентами корреляции и наклонами прямой α'' приближающимися к единице.

Корреляционный анализ имеющихся данных (см. табл. 3), согласно уравнению (10), приводит к зависимостям (II) — (I3) (см. также рис. 2 и 3)*:

$$IP_1 = 0.90(0.01)\varepsilon_{CNDO} - 1.75(0.25) \quad (11)$$

$$r = 0.975; s = 0.53 \text{ эВ}; n = 192 \text{ (48 молекул)}$$

$$\Delta IP_{max} = 11.7 \text{ эВ}; s\% = 4.5$$

$$IP_1 = 0.88(0.05)\varepsilon_{3G} + 3.36(0.56) \quad (12)$$

$$r = 0.919; s = 1.25 \text{ эВ}; \Delta IP_{max} = 11.7 \text{ эВ};$$

$$s\% = 10.7; n = 63 \text{ (13 молекул)}$$

$$IP_1 = 0.97(0.02)\varepsilon_{4-31G} + 0.93(0.22) \quad (13)$$

$$r = 0.982; s = 0.57 \text{ эВ}; \Delta IP_{max} = 11.7 \text{ эВ}; s\% = 4.9;$$

$$n = 70 \text{ (13 молекул)}$$








* Уравнение (II) заимствовано из работы⁹.

Таблица 3

ФЭС и рассчитанные на базисах STO-3G и 4-31G
IP (в эВ) по Куупмансу)

№ ПП	Соедине- ния	Лит.	Метод	ФЭС и энергии мо				- ϵ_1
1	2	3	4	5				
1.	H_2O	35	а	12.62	14.74	18.51		
		35	б	13.57	15.15	19.22		
2.	Me_3NO	19	а	8.43	13.55	14.80	16.65	
		35	в	4.12	9.57	13.16	13.45	
				4.18				
3.	$HONH_2$	18	а	10.59	11.70	15.50	16.80	
		35	б	11.23	12.97	16.88	17.91	
		35	в	6.61	7.79	10.81	11.83	
4.	Me_2O	16	а	10.01	11.90	13.55	14.20	16.4
		16	б	11.36	12.66	14.42	15.11	17.03
5.	CF_3OF	23	а	13.63	16.6	17.5	19.0	20.1
		39	б	16.65	17.60	19.26	20.21	21.65
						19.12	20.35	
						19.31	20.89	
						19.45		
6.	FOH	25	а	13.0	14.8	16.0		
		35	б	14.91	16.18	18.13		
7.	F_2O	24	а	13.25	16.10	16.44	18.50	19.55 20.7
		35	б	15.65	17.11	17.95	19.22	20.85 21.15
		35	в	10.64	12.24	13.12	14.19	16.03 16.16
8.	$MeSH$	28	а	9.44	12.0	13.7	15.1	15.5 20
		35	в	6.71	9.28	12.15	14.2	14.48 20.87
9.	NF_3	15	а	13.73	16.15	16.55	17.52	19.71
		35	б	14.89	18.14	18.33	19.72	22.52
					18.14		19.72	22.52
								22.52
		35	в	10.62	13.57	14.23	15.25	18.40 18.71
					13.57		15.25	18.71
					13.57			

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5
I0. HNF_2	I7 a	12.38	15.37	15.54 15.98 18.01 19.0 19.77
	35 o	14.04	17.34	17.43 18.73 20.47 20.67 22.12
	35 в	10.18	12.96	13.06 14.27 16.52 16.52 18.47
II. Me_2NH	I6 a	8.93	12.62	13.2 13.8 15.1 15.4 16.65
	I6 o	9.71	13.59	14.00 14.75 15.76 16.77 17.88
I2. Me_2PH	I6 a	9.10	11.8	12.1 13.65 14.15 15.0 15.0
	I6 o	9.12	12.36	12.62 15.04 15.14 15.95 16.22
I3. 	I6 a	9.03	11.37	11.93 13.51 15.33 16.58
	I6 o	9.36	11.51	11.71 14.91 16.43 18.5
	29 в	6.92	9.39	9.70 13.41
I4. 	I6 a	9.75	10.21	11.78 13.10 14.75 16.0
	I6 o	9.88	10.20	12.33 14.18 15.83 17.76
	I6 в	7.92	8.03	10.68 12.88 14.19 16.29
I5. Me_2S	I6 a	8.68	11.35	12.75 14.25 14.90 15.5
	I6 o	9.03	11.30	13.29 15.39 15.63 16.44
I6. 	29 a	10.57	11.71	13.7 14.2
	29 в	9.91	10.53	12.54 13.89
I7. 	29 a	10.26	11.23	12.88 13.33
	29 в	9.67	10.07	11.99 13.19
I8. 	29 a	9.94	10.58	12.21 13.88 14.22
	29 в	8.16	9.86	11.16 12.53 13.04
I9. 	29 a	8.88	10.76	11.44 12.89
	29 в	6.65	8.82	9.47 12.80
20. 	29 a	8.89	9.72	11.44 12.23 13.89
	29 в	6.76	7.61	9.31 11.04 12.62

a — ЭЭС (эксперимент)

o — ab initio расчет, базис 4-31G

в — ab initio расчет, базис STO-3G

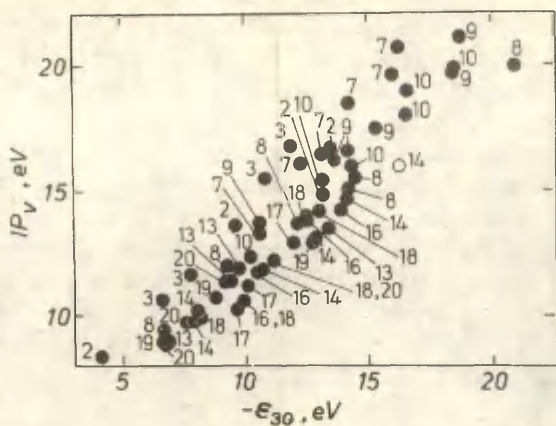


Рис. 2. Сопоставление IP , определенных из ФЭС с энергиями МО, рассчитанными на базисе STO-3G (уравнение I2).

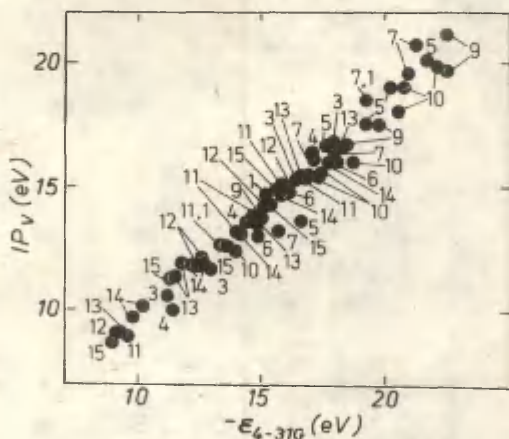


Рис. 3. Сопоставление IP , определенных из ФЭС с энергиями МО, рассчитанными на базисе 4-31G (уравнение I3).

При сравнении зависимостей, изображенных на рис. 2 и 3 и характеристик корреляций (I2) и (I3), бросается в глаза гораздо меньший разброс точек для расчетов на более расширенном 4-31G базисе.






К наклонам, в пределах статистических погрешностей, близким к единице, приводят и отдельные корреляции для ФЭС входящих в корреляции (I2) и (I3) молекул. В качестве иллюстраций приводим подобные зависимости для нескольких молекул, ФЭС и рассчитанные спектры которых даны в табл. 3. Результаты такого статистического анализа данных в координатах уравнения (I0) приведены в табл. 4, а некоторые типичные примеры представлены на рис. 4 и 5.

Таблица 4

Корреляция ФЭС с рассчитанными значениями энергии 1-той МО, согласно уравнению (I0) (ккал/моль)

№ пп	Соединение	Метод	α''	β''	r	s	n
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	F_2O	а	1.27(0.12)	-6.20(2.29)	0.982	0.58	6
		б	1.22(0.12)	0.62(1.61)	0.982	0.57	6
2.	H_2NOH	а	0.94(0.05)	-0.21(0.81)	0.997	0.30	4
		б	1.21(0.04)	2.24(0.32)	0.999	0.15	4
3.	NF_3	а	0.78(0.02)	2.04(0.35)	0.999	0.10	5
		б	0.85(0.06)	4.55(0.93)	0.990	0.42	6
4.	Me_3NO	б	0.79(0.13)	5.35(1.27)	0.976	0.95	4
5.	H_2O	а	1.02(0.09)	-1.00(1.45)	0.996	0.37	3
6.	HNF_2	а	0.93(0.06)	-0.76(1.15)	0.989	0.41	7
		б	0.89(0.06)	3.55(0.94)	0.987	0.44	7
7.	$\triangle \text{S}$	а	0.79(0.06)	2.09(0.80)	0.989	0.45	6
		б	0.67(0.13)	4.86(1.26)	0.965	0.59	4
8.	$\triangle \text{P-H}$	а	0.79(0.02)	2.03(0.28)	0.999	0.15	6
		б	0.73(0.04)	4.08(0.45)	0.995	0.29	6
9.	Me_2NH	а	0.94(0.03)	-0.13(0.51)	0.997	0.23	7
10.	Me_2PH	а	0.83(0.03)	1.53(0.44)	0.996	0.20	7

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7	8
II.	Me ₂ O	a	1.09(0.05)	-2.24(0.65)	0.997	0.20	5
I2.	CF ₃ OF	a	1.17(0.19)	-5.05(3.82)	0.983	0.77	5
I3.	MeSH	б	0.72(0.03)	4.87(0.42)	0.996	0.36	6
I4.	Me ₂ S	a	0.88(0.05)	0.97(0.62)	0.995	0.29	6
I5.	FOH	a	0.91(0.22)	-0.25(3.58)	0.972	0.50	3
I6.		б	0.98(0.15)	1.95(1.73)	0.974	0.47	4
I7.		б	0.84(0.15)	2.50(1.67)	0.970	0.43	4
I8.		б	0.94(0.11)	1.86(1.18)	0.981	0.43	5
I9.		б	0.64(0.10)	4.97(0.93)	0.977	0.44	4
20.		б	0.82(0.06)	3.46(0.53)	0.993	0.27	5

a — Расчет с использованием гауссового базиса 4-31G

б — Расчет с использованием гауссового базиса STO-3G

Хотя к приведенным уравнениям (II) — (I3) следует относиться как к довольно грубым оценкам, они все же пригодны как отправные точки при отнесении первых четырех-пяти линий в конкретных фотоэлектронных спектрах. На состоятельность этих зависимостей указывает также и то обстоятельство, что при сопоставлении ФЭС конкретной молекулы с расчетными значениями энергии МО набором данных с наивысшим коэффициентом корреляции, как правило, действительно соответствует наклон, довольно близкий к единице.

Как показано⁹ в рамках CNDO/2 приближения, между вычисленными значениями сродств к протону PA и энергией МО, локализованной на центре основности соединения, следует также ожидать выполнения линейной зависимости типа

$$P_{\text{calc}}^{\text{H}} = \alpha \epsilon_{\text{calc}}^{\text{H}} + \beta^{\text{H}} \quad (14)$$

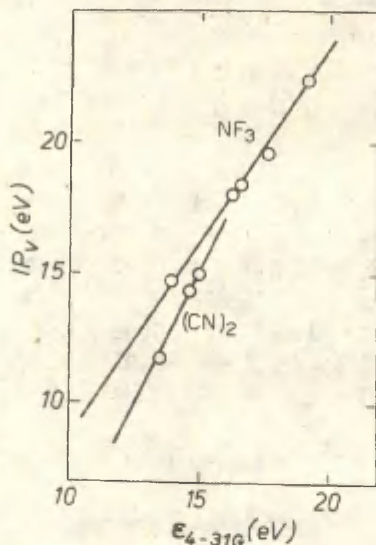


Рис. 4. Зависимость между ФЭС и энергиями МО для молекул NF_3 и $(CN)_2$

Проведенный нами систематический статистический анализ имеющихся данных подтверждает соблюдение таких зависимостей (см. рис. 6 и 7) и на *ab initio* уровне* в диапазоне изменения РА более чем 530 ккал/моль:

$$PA_{CND0} = -0.99(0.01)\epsilon_{CND0} + 626(3); r = 0.993; \quad (15)$$

$$s = 20 \text{ ккал/моль}; s\% = 1.3(\Delta PA_{msx} = 1565 \text{ ккал/моль});$$

$$n = 110$$

$$PA_{3G} = -0.88(0.03)\epsilon_{3G} + 426(6); r = 0.992$$

$$s = 13.1 \text{ ккал/моль}; s\% = 2.4; n = 15 \quad (16)$$

* Уравнение (15) заимствовано из работы⁹ для сравнения. Там же показано, что при более детальном рассмотрении оно распадается на менее общие, групповые линейные зависимости такого же типа, характеризующиеся значениями наклона

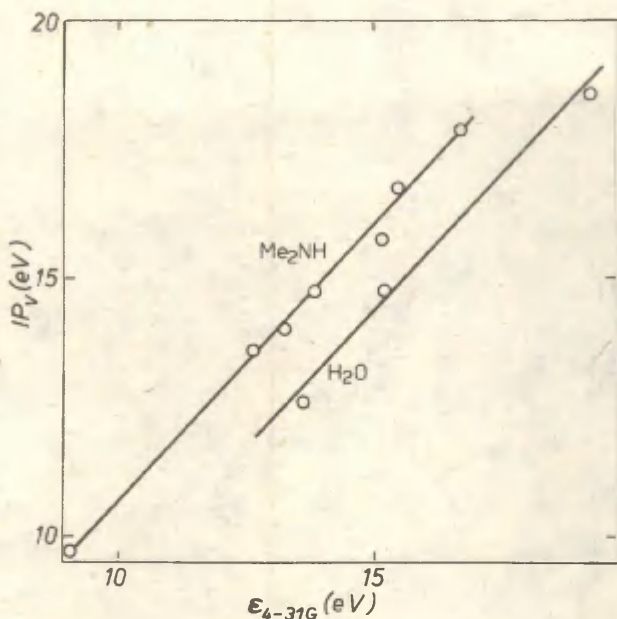


Рис. 5. Зависимость между ФЭС и энергиями МО для молекул H_2O и Me_2NH

$$PA_{4-31G} = -0.76(0.02) E_{4-31G} + 404(5); r=0.992 \quad (17)$$

$$s = 11.8 \text{ ккал/моль}; s\% = 2.2; n=29$$

Уравнения (I4) — (I7) применимы для соединений, где в качестве центра основности или кислотности выступает атом второго периода. Для расчета соединений, в которых к центру основности непосредственно присоединен фтор, метод CNDO/2 видимо, непригоден и соответствующие точки не описываются уравнением (I5). Следует, однако, заметить, что и в *ab initio* расчетах такие точки оказываются наиболее отклоняющимися от

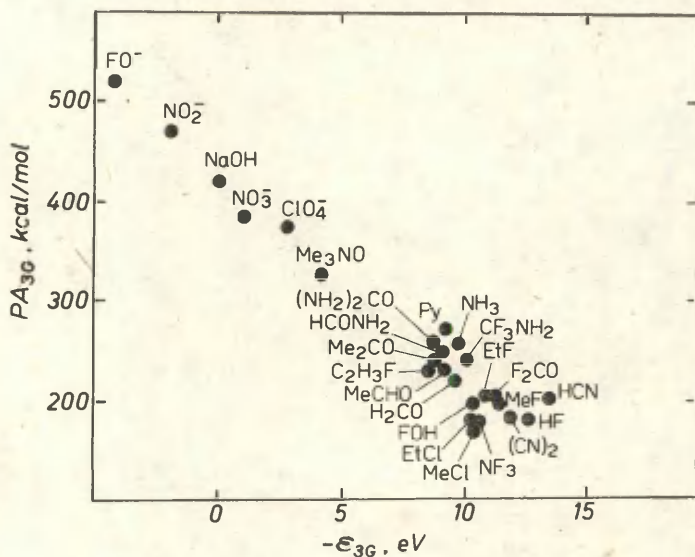


Рис. 6. Предсказанная на базисе STO-3G зависимость PA от энергии высшей занятой МО (уравнение (I6)).

общей закономерности, хотя уравнение (I7) лучше других моделирует реально наблюдаемую зависимость⁴³ между экспериментальными сродствами к протону и потенциалами ионизации.

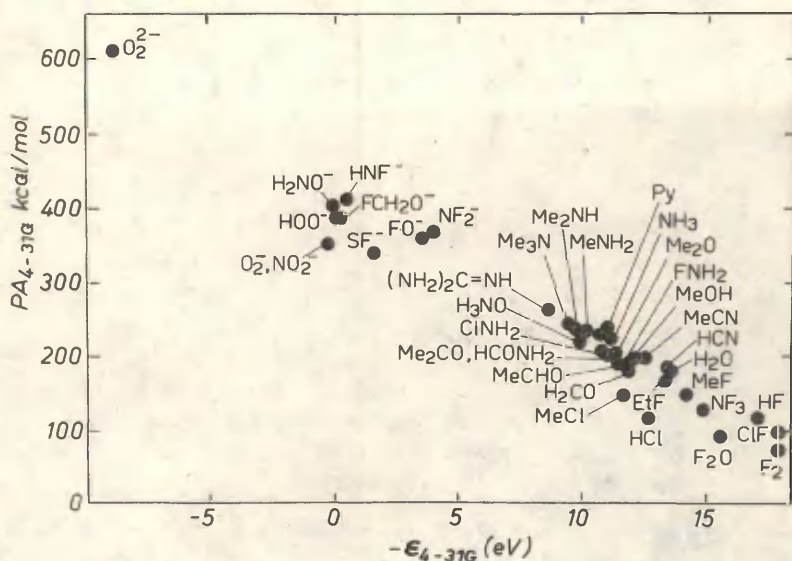


Рис. 7. Предпоказанная на базисе 4-31G зависимость PA от энергии высшей занятой МО (уравнение(17)).

ЛИТЕРАТУРА

1. W.J. Hehre, W.A. Lathan, R. Ditchfield, M.D. Newton, J.A. Pople, Gaussian 70, Programm No. 236, Quantum Chemistry Programm Exchange, Bloomington, Indiana.
2. a) W.J. Hehre, R.F. Stewart, I.A. Pople, J.Chem. Phys., 51, 2657(1969); b) W.J. Hehre, R. Ditchfield, R.F. Stewart, J.A. Pople, J.Chem.Phys., 52, 2769(1970).
3. R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, J.Chem.Phys., 54, 724(1971); b) W.J. Hehre, J.A. Pople, J.Chem.Phys., 56, 4233(1972); c) W.J. Hehre, W.A. Lathan, J.Chem. Phys., 56, 5255(1972).

4. И.А. Коппель, М.Б. Комизаров. Реакц. способн. орган. соед., 17, 498 (1980).
5. Т. Коорманс, Physica, 1, 104(1933).
6. М. Bloch, F. Broglie, E. Heilbronner, T.B. Jones, H. Prinzbach, O. Schweikert, Helv.Chim.Acta, 61, 1388(1978).
7. G.M. Anderson III, P.A. Kollman, L.N. Domelsmith, K.N. Houk, J.Am.Chem.Soc., 101, 2344(1979).
8. W.A. Lathan, L.A. Curtiss, W.J. Hehre, J.B. Lisle, J.A. Pople, Progr.Phys.Org.Chem., 11, 175(1974).
9. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер. Реакц. способн. орган. соед., в печати.
10. а) D.O. Calabro, D.L. Lichtenberger, Inorg.Chem., 19, 1732(1980); б) W.G. Richards, Int.J.Mass.Sp. Ion Phys., 2, 419(1969); в) T. Minato, D.P. Chong, Chem.Phys.Lett., 72, 252(1980).
11. W.J. Hehre, J.A. Pople, J.Am.Chem.Soc., 94, 6901(1972).
12. В.И. Вовна, Ф.И. Вилесов. В "Успехи фотоники", сборник 5, изд. ЛГУ, 1975.
13. M.K. Livett, E. Nagy-Felsobuki, J.B. Pee, G.D. Willett, Inorg. Chem., 17, 1608 (1978).
14. D.C. Frost, S.T. Lee, C.A. McDowell, Chem.Phys.Lett., 30, 26(1975).
15. P.J. Bassett, D.R. Lloyd, J.C.S. Dalton Trans., 1972, 248.
16. D.H. Aue, H.M. Webb, W.R. Davidson, M.Vidal, M.T. Bowers, H. Goldwhite, L.E. Vertal, J.-E. Douglas, P.A. Kollman, G.L. Kenyon, J.Am. Chem., Soc., 102, 5151 (1980).
17. D. Colbourne, D.C. Frost, C.A. McDowell, Chem.Phys. Lett., 72, 247(1980).
18. R. Kimura, S. Katsumata, J.Chem.Phys., 67, 1225(1977).

19. S. Elbel, H.Dieck, J.C.S. Dalton Trans., 1976, 1757.
20. D. Dougherty, K. Wittel, J. Meeks, S.P. McGlyun, J.Am. Chem.Soc., 98, 3815 (1976).
21. D.C. Frost, F.G. Herring, K.A.R. Mitchell, I.A. Stenhouse, J. Am. Chem. Soc., 93, 1596 (1971).
22. D.R. Lloyd, P.J. Roberts, I.H. Hillier, Farad. Trans. II, 1975, 496.
23. M.B. Robin, N.A. Kuebler, J.El.Spectr., 1, 13(1972).
24. C.R. Brundle, M.B. Robin, N.A. Kuebler, H. Basch, J.Am.Chem.Soc., 94, 1451(1972).
25. J. Berkowitz, J.L. Dehmer, E.H. Appelman, Chem.Phys. Lett., 19, 334 (1973).
26. J.L. Meeks, H.J. Maria, P.Brint, S.P. McGlynn, Chem. Revs., 75, 603(1975).
27. K. Wittel, J.El.Spectr. and Relat.Phenom., 8, 245(1976).
28. S. Cradock, R.A. Whitefort, Farad.Trans.II, 68, 281 (1972).
29. E.J. McAlduff, K.N. Houk, Can.J.Chem., 55, 318(1977).
30. K. Watanabe, T. Nakayama, J. Mottl, J.Quant.Spectros, Rad. Transfer, 2, 369(1962).
31. A.D. Williamson, P.P. LeBreton, J.L. Beauchamp, J.Am. Chem.Soc., 98, 2705(1976).
32. H. Umeyama, K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc., 98, 4400(1976).
33. P. Kollman, S. Rothenberg, J.Am.Chem., Soc., 99, 1333(1977).
34. D.J. Pasto, D.M. Chimpman, J.Am.Chem.Soc., 101, 2290(1979).
35. Вычислено в настоящей работе.

36. J.E. Del Bene, A. Vaccaro, J.Am.Chem.Soc., 98, 7526(1976).
37. J.E. Del Bene, J. Am. Chem.Soc., 99, 3617 (1977).
38. J.F. Olsen, J.M. Howell, J. Fluorine Chem., 10, 197(1977).
39. J.F. Olsen, J. Fluorine Chem., 2, 471(1977).
40. W.L. Jorgensen, M.E. Cournoyer, J.Am.Chem.Soc., 100, 5278(1978).
41. J.E. Del Bene, S. Radovick, J.Am.Chem.Soc., 100, 6936(1978).
42. W.L. Jorgensen, J.Am.Chem.Soc., 100, 1057(1978).
43. И.А. Кошпель, У.Х. Мельдер, Р.И. Поквер. Этот журнал, 17, 460 (1980).

РАСЧЕТЫ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ ПО МЕТОДУ ППДП/2.

I. СРОДСТВО К ПРОТОНУ. СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ.

И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер

Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского
госуниверситета, г. Тарту, ЭССР

Поступило 15 января 1981 г.

В настоящей работе проведен расчет свыше 450 молекул, ионов и радикалов различных классов по стандартной процедуре ППДП/2. Вычислены значения сродств к протону (РА) и установлена линейная корреляция между расчетными и экспериментальными значениями названного параметра.

Хотя к настоящему времени и выполнено довольно много *ab initio* расчетов молекулярных систем на различных уровнях, полуэмпирические методы расчета до сих пор остаются самыми популярными среди химиков-практиков. Это положение объясняется доступностью стандартных программ, умеренной затратой машинного времени для расчетов, а также легкостью интерпретации результатов расчета. Из расчетов SCF MO полуэмпирическими методами с учетом всех валентных электронов подавляющее большинство выполнено с использованием приближения полного пренебрежения дифференциального перекрывания (ППДП), которое позволяет избежать сложной проблемы вычисления трех- и четырехцентровых интегралов отталкивания. Таким образом, на ЭВМ относительно малой мощности становятся выполнимыми расчеты довольно крупных молекул как с использованием стандартной программы и оригинальной параметризации Поцла и Беве-риджа^I, так и их различных модификаций. Чаще всего метод

ППДП нашел применение для расчета различных энергетических (сродство к протону, потенциалы ионизации, энергии диссоциации химических связей) и других характеристик (например, распределение зарядов на атомах) молекул, ионов и свободных радикалов.

В рамках этого приближения сродство к протону РА рассчитывается как разница полных энергий молекулы или аниона соответствующей протонированной формы²⁻⁵. Такие расчеты воспроизводят, как правило, реальную последовательность изменения основности или кислотности в зависимости от строения, но количественное совпадение с экспериментальными величинами плохое. Предложен метод потенциала⁶, аналогичный модели релаксационного потенциала для вычисления ЭСХА сдвигов. Электростатический потенциал в направлении протона вычисляется, используя ПДП/2 волновые функции. Этой моделью пользовались для расчета относительных РА в газовой фазе для различных молекул и анионов⁶⁻⁹. Метод допускает анализ относительных РА в терминах индукционного и поляризационного эффектов для сходных молекул, хотя и не дает хорошего количественного совпадения с экспериментальными значениями. В работах^{10, 11} метод ПДП/2 применялся для расчета газовой кислотности некоторых ОН-кислот. Надо отметить, что для вычисления потенциальной кривой, а также для описания процесса присоединения или отдачи протона метод вряд ли пригоден¹². Расчету поддаются лишь предельные состояния, когда протон присоединен к молекуле (аниону) или удален на бесконечность. Несмотря на наличие большого количества работ по полуэмпирическому расчету методом ПДП/2 различных характеристик органических молекул и ионов, все же недостаточно внимания уделено систематическому выяснению (на базе сравнения с экспериментальными результатами) возможностей и предсказательной способности указанной расчетной схемы¹³.

Настоящая серия работ¹⁴ запланирована с целью частичного восполнения этого пробела. Указанные вычисления проведены для более чем 450 соединений различных классов, за-

рядности (нейтральные молекулы, положительные и отрицательные ионы) и мультиплетности.

Сродство к протону любого основания В $PA(B)$, где В-нейтральная молекула, ион любой зарядности или свободный радикал, вычислено как разность полных энергий E_{tot} данной частицы в основном (депротонированном) и протонированном состояниях:

$$PA(B) = E_{tot}(B) - E_{tot}(BH^+) \quad (1)$$

Такой подход выявляет возможности метода непосредственно, без дополнительных предположек. Расчеты проведены по наиболее распространенной версии[†] программы ППДЦ/2, приспособленной для ЭВМ М-32 М.М. Карельсоном.

Использование при расчетах геометрии молекул, ионов и свободных радикалов приведены наряду с их полными энергиями и соответствующими сродствами к протону в Приложении^{*}. Приведенные там полные энергии вычислены, как правило, на базе предложенных Пошлом и Бевериджом[†] стандартных геометрических параметров с дополнительной оптимизацией длин связей и валентных и конформационных углов в непосредственной близости к центру протонирования (основности). Для проверки соответствия теории с экспериментом проведено сопоставление вычисленных вышеописанным способом величин PA с соответствующими экспериментальными значениями^{**} для возможно большего и разнообразного набора соединений. Статистическая обработка этих данных методом наименьших квадратов на уровне риска 5% для 85 соединений приводит к уравнению (2) (см. рис. I)

$$PA = 0.63(0.01)PA_{ППДЦ} + 11.5(2.7) \quad (2)$$

* Часть данных из Приложения будет использована в последующих сообщениях этой серии при обсуждении различных более частных проблем (расчет потенциалов ионизации и интерпретация ФЭС, зависимость реакционной способности от строения химических соединений и т.д.).

** Экспериментальные значения PA заимствованы в основном из более ранней публикации¹⁵ настоящих авторов.

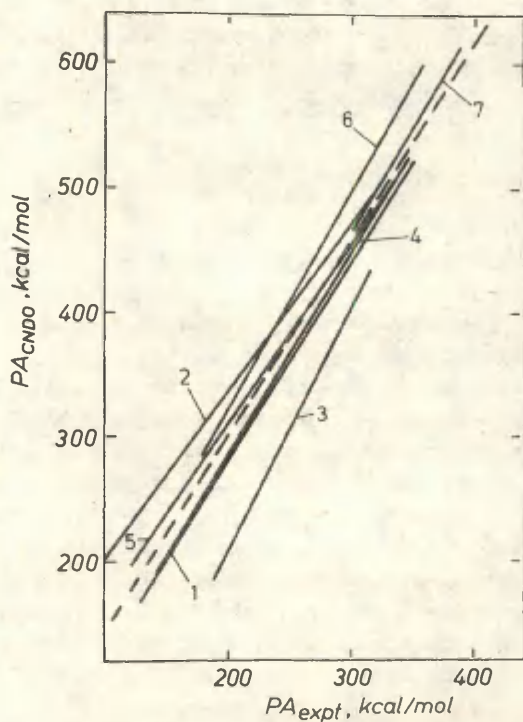


Рис. I. Общее сопоставление вычисленных методом ПДД/2 и экспериментальных значений сродств к протону для различных классов соединений. Пунктирная линия соответствует уравнению (2) из текста, а сплошные линии — уравнениям, приведенным в табл. I.

В уравнении (2) в скобках указаны стандартные погрешности коэффициентов регрессии; PA измеряется в ккал/моль. Коэффициент корреляции составляет 0.995, а стандартное отклонение 10.1 ккал/моль, максимальное изменение эксперимен-

тальных значений РА составляет около 400 ккал/моль. Общему формальному уравнению (2) удовлетворяют в грубом приближении расчетные РА самых различных соединений элементов второго периода: спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, карбоновые кислоты, первичные-, вторичные-, и третичные амины, амиды, алкоholes и карбоксиламины, нитрилы, серная кислота, диметилсульфоксид и т.д.; частицы различной зарядности O_2^{2-} , NH_2^- , CH_3^- и т.д.) и мультиплетности (радикалы, атомы и т.д.).

Уравнение (2) явно не описывает данные для серусодержащих соединений X_1SX_2 , XSH и XS^- , для которых метод ШЦЦ/2 предсказывает (в отличие от других классов соединений) "слишком" близкие к экспериментальным величинам значения РА. Значительные отклонения от этой зависимости наблюдаются и для свободных радикалов, что может быть обусловлено либо неоднородностью общей шкалы основности для соединений различной мультиплетности и зарядности, либо несогласованностью расчетных схем для соединений с открытыми и заполненными оболочками.

Определенный разброс точек от описываемой уравнением (2) прямой линии наблюдается также для некоторых цианзамещенных карбоновых кислот и их анионов $(CH_2(CN)_2)$, $(CN)_2CH^-$, CN^-) и для молекулы дициана $(CN)_2$. Возможно, что последнее явление исходит из факта, что расчеты полных энергий цианосодержащих соединений методом ШЦЦ/2 требуют, как правило, наибольшего числа циклов итерации для достижения самосогласованных результатов и объясняется некоторой неуравновешенностью параметризации расчетной схемы для некоторых элементов.

Наряду с такой общей зависимостью нами аналогичным образом проверялось соответствие между рассчитанными и экспериментальными значениями РА в пределах отдельных классов соединений. Результаты указанной статистической обработки приведены в табл. I, а некоторые примеры изображены на рисунках 2 и 3. Видно, что при более детальном рассмотрении зависимость (2) распадается на статистически различные подсемейства, характеризующиеся в случае различных классов химических соединений различными отрезками ординаты β и накло-

Таблица I

Результаты регрессионного анализа в рамках уравнения

$$PA_{\text{expt}} = \beta + \alpha PA$$

для отдельных классов соединений

№ пп	Класс соединений	β^a	α^a	σ^b r	В с	Γ п	ΔPA^d_{exp}
I.	X_1OX_2 , XOH , XO^-	22.I(3.3)	0.63(0.01)	0.999	6.9	22	281.9
2.	XO^- , $LiOH$, $NaOH$, $DMSO$	-52.4(14.7)	0.75(0.03)	0.995	6.0	10	186.0
3.	X_1SX_2 , XSH , SH^-	91.3(0,5)	0.52(0.01)	0.999	0.5	5	162.5
4.	$X_1X_2X_3N$, X_1X_2NH , XNH_2 NH_2^- , NH_2^{2-}	29.4(2.7)	0.60(0.01)	0.999	5.7	20	96.3
5.	X_1COX_2 , $XCON$, X_1COOX_2 , $XCOO^-$, амиды	-13.6(6.0)	0.69(0.02)	0.994	7.3	20	223.7
6.	XCN , CN^-	19.8(4.6)	0.56(0.01)	0.997	4.0	II	170.4
7.	$X_1X_2X_3C^-$	22.6(7.8)	0.60(0.01)	0.998	4.7	8	71.6

a — параметры регрессии, в скобках указаны стандартные погрешности

b — коэффициент корреляции

$в$ — стандартное отклонение в ккал/моль

Γ — число точек в регрессии.

d — диапазон изменения экспериментальных PA в выборке

на α . За исключением серии № 5, стандартные отклонения частных корреляций меньше таковых в случае уравнения (2).

Таким образом, вычисленные методом ПДП/2 значения PA

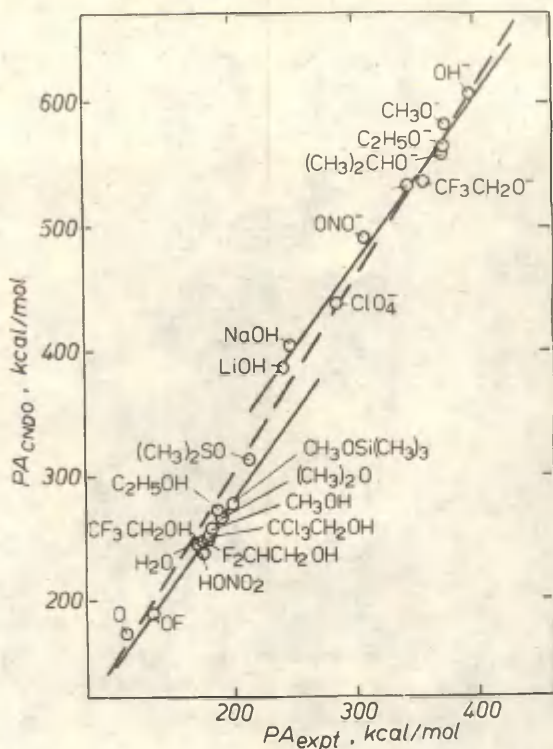


Рис. 2. Сопоставление вычисленных методом ППДП/2 и экспериментальных значений средств к протону для некоторых кислородсодержащих соединений.

превышают истинные РА в газовой фазе в среднем в 1,6 раза. Слишком высокие значения РА отрицательно заряженных оснований указывают, что метод систематически недооценивает стабильность анионов, а высокие значения основности нейтральных оснований обусловлены систематической переоценкой стабильности протонированной формы молекулы. Последнее обстоятельство напоминает известный факт, что ППДП/2 значительно

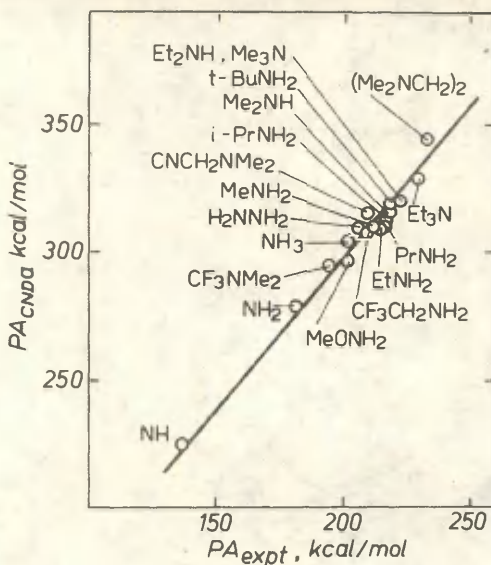


Рис. 3. Сопоставление вычисленных методом ППП/2 и экспериментальных значений средств к протону для некоторых азотсодержащих соединений.

преувеличивает энергию водородной связи¹⁶.

Хотя уравнение (2) и приведенные в табл. I более частные соотношения I—7 описывают взаимосвязь между экспериментальными и вычисленными значениями РА лишь в заведомо грубом приближении, они все же могут служить определенной отправной точкой как для предсказания экспериментально труднодоступных величин средств к протону для широкого круга соединений, так и для решения некоторых теоретических проблем. Предсказанные из указанных корреляций "экспериментальные" значения РА для соединений различной природы, за-

рядности и мультиплетности приведены в табл. 2.

Таблица 2

Предсказанные "экспериментальные" значения PA_e
для различных оснований^a

№ ПП	Соединение	PA_e	№ ПП	Соединение	PA_e
I	2	3	I	2	3
I.	O^-	402.2(2) 412.6(2.2)	10.	CF_3OH	155.2(2) 165.8(2.1)
2.	OH	150.0(2) 160.6(2.1)	11.	$CF_3CH_2O^-$	348.1(2) 348.4(2.2)
3.	OF	129.6(2) 140.2(2.1)	12.	$(CF_3)_2CHO^-$	334.6(2) 332.2(2.2)
4.	OF^-	375.1(2) 380.5(2.2) 375.7 ⁰ 335.3 ^B	13.	$(CF_3)_3CO^-$	327.1(2) 323.4(2.2)
5.	FOH	140.0(2) 150.6(2.1) 143.3 ⁰ 162.4 ^B 160.4-163.5 ^F	14.	$(CF_3)_3CCH_2O^-$	341.2(2) 340.1(2.2)
6.	ClO^-	344.3(2) 344.7(2.2)	15.	$(CF_3)_2C(OH)O^-$	333.1(2) 330.5(2.2)
7.	FCH_2OH	164.0(2) 174.6(2.1)	16.	$(CF_3)_2CO_2^{2-}$	438.8(2) 456.3(2.2)
8.	FCH_2O^-	356.8(2) 358.7(2.2) 360.4 ⁰ 373.5 ^B	17.	$CCl_3CH_2O^-$	348.9(2) 349.2(2.2)
9.	CF_3O^-	337.1(2) 335.2(2.2) 312.3 ⁰ 340.5 ^B	18.	HOO^-	377.0(2) 382.8(2.2) 351.9 ⁰
			19.	H_2O_2	159.0(2) 169.6(2.1) 170.2 ⁰ 177.2 ^B
			20.	$HOONH_2^+$	35.8(2) 70.6(2.1)
			21.	O_2^{2-}	594.7(2) 605.3(2.2) 552.1 ⁰
			51		

I	2	3	I	2	3
22. O_2		137.8(2) 124.7(2.5)	35. $NH_2ONH_3^+$		95.8(2)
23. O_3 центра- льный 0		114.5(2) 89.8 ^Г	36. CF_3CHO		172.4(2) 162.6(2.5)
терми- наль- ный 0		148.1(2) 149.7-155.6 ^Г	37. F_2CO		167.0(2) 156.8(2.5) 152.3-168.5 ^Г
24. $-OCH_2O^-$		492.6(2) 520.3(2.2)			142.1 ^О 167.2 ^В
25. $HOCH_2O^-$		364.6(2) 368.0(2.2)	38. $(CF_3)_2CO$		164.4(2) 153.9(2.5)
26. $(HO)_2CH_2$		175.0(2) 185.6(2.1)	39. $(CN)_2CO$		153.1(2) 141.5(2.5)
27. $HOCH_2ONH_2^+$		84.1(2)	40. CF_3COO^-		323.4(2) 328.0(2.5)
28. F_3NO		192.4(2)	41. $(CF_3)_2CHCOO^-$		314.5(2) 318.2(2.5)
29. H_3NO		203.0(2) 175.5(2.2) 217.4 ^О 213.2 ^В	42. $(CF_3)_3CCOO^-$		308.3(2) 311.5(2.5)
30. $MeOF$		158.2(2) 168.8(2.1)	43. $CNCOO^-$		324.8(2) 329.5(2.5)
31. CF_3OF		130.1(2) 141.0(2.1) 140.8 ^Г	44. $Cl(CH_2)_2COO^-$		341.9(2) 348.2(2.5)
32. F_2O		78.5(2) 89.1(2.1) 101.2 ^О 100.0 ^В 103.9 ^Г	45. $Me_3^+NCOO^-$		244.7(2) 241.8(2.5)
33. $(CF_3)_2O$		148.7(2) 159.3(2.1) 151.7 ^Г	46. $Me_3^+NCH_2COO^-$		262.7(2) 261.6(2.5)
34. $(NH_2)_2O$		197.1(2) 207.7(2.1)	47. $HCONH_2$		206.7(2) 199.6(2.5) 198.2 ^О
			48. $(NH_2)_2CO$		222.2(2) 217.2(2.5)
			49. FCH_2CONH_2		205.4(2) 198.7(2.5)

Продолжение таблицы 2

I	2	3	I	2	3
50. $(\text{NHMe})_2\text{CO}$	235.2(2)		66. N_2H_3^-		358.6(2)
	231.4(2.5)				360.2(2.4)
51. NH_2CONHMe	211.1(2)		67. N^{3-}		1021.5(2)
	205.1(2.5)				991.3(2.4)
52. $\text{Me}_2\text{NCONHMe}$	233.9(2)		68. NH^{2-}		663.8(2)
	230.0(2.5)				650.6(2.4)
53. ClO_4^-	287.1(2)		69. $\text{N}_2\text{H}_2^{2-}$		550.0(2)
	275.7(2.2)				542.3(2.4)
	279.9 ^B		70. NH_2^-		404.7(2)
54. HClO_4	159.5(2)				403.9(2.4)
	170.1(2.1)		71. MeNH^-		387.5(2)
55. MeSO_3	316.0(2)				387.5(2.4)
	310.1(2.2)				383.9 ^B
56. HSO_4^-	309.2(2)		72. Me_2N^-		375.0 ^B
	302.1(2.2)				362.1(2)
57. SO_4^{2-}	430.5(2)				363.3(2.4)
	446.4(2.2)		73. N_2H_5^+		81.7(2)
58. H_2SO_4	165.3(2)				96.5(2.4)
	176.0(2.1)		74. FNH_2		180.4(2)
59. FSO_3^-	314.2(2)				190.3(2.4)
	308.0(2.2)				188.6 ^D
60. FSO_3H	201.4(2)				187.9 ^B
	212.0(2.1)		75. FNH^-		388.9(2)
61. CF_3SO_3^-	299.9(2)				388.8(2.4)
	290.9(2.2)				
62. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	205.4(2)				380.3 ^D
	216.0(2.1)				373.0 ^B
63. HNO_3	141.3(2)		76. F_2N^-		374.3(2)
	151.9(2.1)				374.9(2.4)
64. NO_3^-	295.1(2)				357.2 ^D
	285.3(2.2)		77. HNF_2		157.2(2)
65. N	160.2(2)				168.4(2.4)
	171.1(2.4)				163.5 ^D
					157.4-169.5 ^F

Продолжение таблицы 2

I	2	3	I	2	3
78. NF_3		138.6(2) 150.4(2.4) 121.8-140.9 ^F	91. HONH_2		186.5(2) 196.0(2.4) 200.2 ^G
79. CF_3NH^-		361.2(2) 362.5(2.4) 368.3 ^B	92. HONHMe		194.9 ^B 200.6(2) 209.6(2.4)
80. CF_3NH_2		186.3(2) 195.8(2.4) 190.9 ^B	93. HONMe_2		206.7(2) 215.3(2.4)
81. $(\text{CF}_3)_2\text{N}^-$		321.5(2) 324.6(2.4)	94. MeONHMe		194.7(2) 201.0(2.4)
82. $(\text{CF}_3)_3\text{N}$		161.9(2) 172.7(2.4)	95. MeONMe_2		209.8(2) 218.3(2.4)
83. ClNH_2		202.3(2) 211.1(2.4) 200.7-204.5 ^F	96. MeS^-		335.7(2.5)
84. Cl_2NH		202.2(2) 211.0(2.4) 192.1-197.9 ^F	97. H_2S_2		188.4(2.5)
85. MeNHCl		206.1(2) 214.7(2.4) 208.7-209.4 ^F	98. HSSH_2^+		93.5(2.5)
86. MeNCl_2		204.6(2) 213.3(2.4)	99. FS^-		329.7(2.5)
87. Me_2NCl		209.4(2) 217.9(2.4) 212.2-214.0 ^F	100. FSH		117.2(2.5)
88. $\text{Me}_2\text{N(H)(CH}_2)_2\text{NMe}_2^+$		148.6(2) 160.0(2.4)	101. $(\text{CF}_3)_2\text{S}$		176.5(2.5)
89. $\text{Me}_2\text{N(CH}_2)_4\text{NMe}_2$		219.7(2) 227.6(2.4)	102. CF_3S^-		313.4(2.5)
90. $\text{Me}_2\text{N(CH}_2)_4\text{N(H)Me}_2^+$		177.1(2) 187.1(2.4)	103. Cl_2S		176.3(2.5)
			104. Cl_2CHCN		201.9(2) 189.1(2.6)
			105. H_2NCN		187.0(2.6) 206.3 ^F
			106. CH_3^-		433.2(2) 424.2(2.7)
			107. FCH_2^-		409.9(2) 402.0(2.7)
			108. $(\text{CF}_3)_3\text{C}^-$		325.4(2) 321.6(2.7)
			109. CF_3^-		372.5(2) 366.4(2.7)

Продолжение таблицы 2

I	2	3	I	2	3
II0. $\text{HC} \equiv \text{C}^-$		403.7(2)	II5. F^-		388.2(2)
		396.2(2.7)	II6. Cl_2		61.2(2)
III. $\text{MeC} \equiv \text{C}^-$		400.5 (2)	II7. F_2		80.3(2)
		393.2(2.7)			94.0 ^б
II2. $\text{t-BuC} \equiv \text{C}^-$		397,6(2)			86.1 ^в
		390.3(2.7)	II8. $(\text{ON})_3\text{C}^-$		341.8(2.7) ^г
II3. $\text{CF}_3\text{C} \equiv \text{C}^-$		376.8(2)	II9. $(\text{O}_2)_3\text{C}^-$		280.6-291.4(2.7) ^д
		370.5(2.7)			
II4. Cl^-		307.7(2)			

а — Значения PA_e даны в ккал/моль. Вслед за предсказанной величиной в скобках указан номер соответствующего уравнения из текста (2) или его более частных вариантов (2.1-2.7) из табл. I.

б, в — Предсказанные на основе ab initio расчетов значение PA_e . Индекс б относится к 4-31G базису, а индекс в к STO-3G базису. Значения PA_e для CF_3O^- вычислены на основе данных работ^{17, 18}.

г — Предсказанное на основе линейностей между экспериментальными PA и потенциалами ионизации значение PA_e .

д — Вычислено в настоящей работе на основе данных Тупицина с сотр.¹⁹.

Процесс отрыва или присоединения протона характеризуется постоянством числа электронных пар и, как следствие из этого, незначительным изменением энергии корреляции электронов в результате хода химической реакции. Возможно, что этой особенностью реакций такого класса и объясняется сравнительный успех расчета PA в рамках методов SCF LCAO MO,

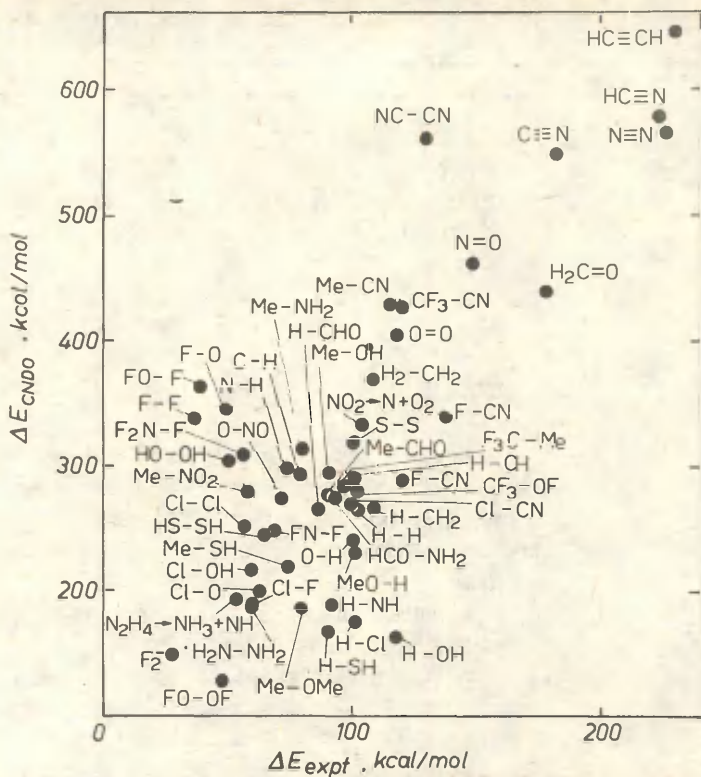


Рис. 4. Сопоставление вычисленных методом ППДП/2 и экспериментальных энергий разрыва связей.

использующих простое одноэлектронное приближение.

Значительно хуже обстоит дело, однако, с предсказанием энергий гомолитической диссоциации химических связей. Как

видно из сопоставления вычисленных* в приближении ППДП/2 и экспериментальных энергий диссоциации различных химических связей (см. рис. 4), даже тенденция изменения энергии диссоциации связи от соединения к соединению нередко воспроизводится неадекватно, не говоря уже о предсказании их абсолютных величин. Такое заключение находит подтверждение и в терминах регрессионного анализа для 30 наиболее характерных энергий диссоциации, для которых соблюдается уравнение (3):

$$\Delta E_{\text{эксп}} = 1.6(0.2)\Delta E_{\text{ППДП}} + 89 \quad (16), \quad (3)$$

характеризуемое низким коэффициентом корреляции (0.893) и высоким значением стандартного отклонения (39 ккал/моль).

ЛИТЕРАТУРА

1. J.A. Pople, D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, Mc Graw-Hill Book Co., N.-Y. (1970)
2. T.P. Lewis, Tetrahedron, 25, 4117 (1969).
3. M. Graffrail, J.F. Labarre, C. Leibovici, J. Mol. Struct. 22, 97 (1974).
4. M. Graffrail, J.-F. Labarre, C. Leibovici, J. Mol. Struct. 23, 65 (1974)
5. W.J. Hehre, J.A. Pople, Tetrahedron Lett., 1970, 2959.
6. D.W. Davis, J.N. Rabalais, J. Am. Chem. Soc., 96, 5305 (1974)
7. R.L. Martin, D.A. Shirley, J. Am. Chem. Soc. 5299 (1974); A. Pullman, P. Brochen, Chem. Phys. Lett., 34, 7 (1975).

* Энергии гомолиза химических связей вычислены как разности полных энергий исходной двух- или многоатомной молекулы A-B и конечных продуктов атомов или других фрагментов с незаполненной оболочкой A* и B*:

$$\Delta E_{A-B} = E_{\text{tot}}(A-B) - E_{\text{tot}}(A^{\bullet}) - E_{\text{tot}}(B^{\bullet}).$$

8. W.B. Perry, T.F. Schaaf, W.L. Jolly, J. Am.Chem. Soc., 97, 4899(1975).
9. D.W. Davis, D.A. Shirley, J. Am. Chem.Soc., 98, 7898(1976).
10. P. Schuster, Theoret.Him.Acta, 19,212(1970)
11. B.M. Rode, A. Engelbrecht, Chem.Phys.Lett., 16, 560(1972).
12. W. Jakubetz, H. Lischka, P. Rosmus, P. Schuster, Chem.Phys.Lett., 11, 38(1971)
13. G.A. Segal (Ed.) Modern Theoretical Chemistry. Vol.7. Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation Part A., Vol.8. Semiempirical methods of Electronic Structure Calculation Part B. Applications, Plenum, New York,London 1977.
14. Опубликовано предварительное сообщение: И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.И. Пиквер, в книге
E. Kundla, E. Lippmaa, T. Saluvere (Eds.) Magnetic Resonance and Related Phenomena, Springer Verlag, Heidelberg, 1979, стр. 265.
15. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.И. Пиквер. Реакц. способн. орган. соедин., 17, 460 (1980).
16. P.A. Kollman, L.C. Allen, Chem.Revs. 72, 283(1972).
17. И.А. Коппель, М.Б. Комизаров. Этот сборник, 17,498(1980).
18. J.F. Olsen, J.M. Howell, J. Fluorine Chem.,10, 197(1977)
19. Н.Н. Зацепина, А.А. Кане, И.Ф. Тушцын. Этот сборник, 12, 177 (1975)
20. R.B. Hermann, J. Am. Chem.Soc., 92, 5298(1970).
21. J.P. Tollenaere, H. Moereels, Tetrahedron Lett., 1978, 1347.

Приложение

Использованная при ППП/2 расчетах геометрия молекул, ионов
и радикалов, их полные энергии и средства к протону^a

КИСЛОРОДНЫЕ ОСНОВАНИЯ

1. O	-18,0820, 173.3 ^o
2. O ⁻	-18.0036, 620.1
3. OH	OH = 1.026; -18.9913, 219.8 ^o
4. OH ⁻	OH = 1.07; -18.9250, 606.4 ^o
5. OH ⁺	OH = 1.04; -18.3581
6. H ₂ O	OH = 1.03, HOH = 104.7; -19.8909, 249.3 ^o
7. H ₂ O	OH = 1.04, HOH = 118.7; -19.3411
8. H ₃ O ⁺	OH = 1.04, HOH = 120, планарная, -20.2880
9. MeO	CO = 1.43, CH = 1.09, HCO = 109.5; -27.6800
10. MeO ⁻	CO = 1.3, CH = 1.119, HCO = 109.5; -27.6684, 566.1 ^o
11. MeOH	OH = 1.04, CH = 1.12, CO = 1.37, HCH = 108.2, HCO = 110.7, COH = 107.3; -28.5091, 257.3 ^o
12. MeOH ₂ ⁺	OH = 1.034, CO = 1.367, CC = 1.457, CH = 1.119, HCH = 109.5, COH = 107; -37.2772, 269.2 ^o
13. EtOH	OH = 1.034, CO = 1.367, CC = 1.457, CH = 1.119, HCH = 109.5, COH = 107; -37.2772, 269.2 ^o
14. EtOH ₂ ⁺	OH = 1.04, CO = 1.43, CC = 1.54, CH = 1.09, HCH = HCO = 109.5, HOH = 120; -37.6863
15. OF	OF = 1.18; -46.1807, 187.5 ^o
16. OF ⁻	OF=1.20; -46.1743, 577.2
17. FOH	OF=1.18, OH=1.04, FOH=106.9; -47.0936, 203.9
18. FOH ⁺	OF=1.18, OH=1.04, FOH=120; -46.4793.
19. FOH ₂ ⁺	OF=1.18, OH=1.04, FOH=120; -47.4184.
20. ClO	ClO=1.5; -34.4454
21. ClO ⁻	ClO= 1.5; -34.5113, 528.9.
22. ClOH	ClO= 1.55, ClOH= 90; -35.3538.
23. FCH ₂ OH	CO = 1.427, OH = 0.96, CH = 1.092,

24. FCO_2O^- CO = I.47, OH = 0.96, CH = I.092, CF=1.36, HCO=FCH=109; -54.6241, 548.1.
25. $\text{FCH}_2\text{OH}_2^+$ B, COH = HOH = I20; -55.8856
26. CF_3O^- CO=1.36, CF=1.34, FCF=107.3, FCO=111.5; -108.7603, 516.8
27. CF_3OH CO=1.36, OH=1.04, CF=1.34, COH=109.4, FCO=111.5; -109.5834, 228.1.
28. CF_3OH_2^+ CO = I.36, OH = I.04, CF=1.332, COH=HOH=120, FCO=111.5, FCF=107.3, -109.9468.
29. $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ CO = I.43, OH = I.04, CC = I.54, CF=1.1.384, COH=109.5; -64.2311, 259.6.
30. $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}_2^+$ B, COH = I20; -64.6446
31. $\text{F}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ CO = I.367, OH = I.034, CC = I.457, CF=1.332, CH=1.1, HOC=107; -91.2404, 258.4⁶
32. $\text{F}_2\text{CHCH}_2\text{OH}_2^+$ CO = I.4, OH = I.04, CF=1.332, CC=1.451, COH=120; -91.6516.
33. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ CO = I.43, CC = I.54, CH = I.09, CF=1.332, OCH=HCC=109.5, FCF=108.8; -117.3185, 534.4⁶
34. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ B, OH = 0.96, COH = I08,9; -118.1698, 245.4⁶
35. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+$ B, COH = I20; -118.5607
36. $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}^-$ CO = I.43, CF=1.332, CC=1.54, CCO=109.5; -207.0637, 512.8.
37. $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ B, OH = 0.96, COH = I05; -207.8805
38. $(\text{CF}_3)_3\text{CO}^-$ CO = I.36, CC = I.54, CF=1.34, OCC=111.5, CCF=107.3; -296.7420, 501.0.
39. $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ B, OH = I.04; -297.5399
40. $(\text{CF}_3)_3\text{CCH}_2\text{O}^-$ CO = I.43, CC = I.54, CH = I.09, CF=1.332, OCC=CCF=109.5; -305.4141, 523.3
41. $(\text{CF}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$ B, OH = 0.96; -306.2476
42. $(\text{CF}_3)_2\text{C(OH)O}^-$ CO = I.43, CC = I.52, CH = I.09, OH = 0.96, CF=1.332, OCC=CCF=109.5; COH = 705, -225.5140, 510.5

43. $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH})_2$ B, -226.327I
44. $(\text{CF}_3)_2\text{CO}_2^{2-}$ B, OCO = 110.2, FCF = 108.8; -224.4338, 678.2
45. $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{H}$ B, -136.6605
46. $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$ CO = 1.43, CCl = 1.76, CC = 1.54, OH = 0.96, COH = 105, HCH = 109.5, -83.5188, 252.9⁶
47. $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ B, -82.6658, 535.5
48. $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+$ B, HOH = 120; -83.9216
49. $\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{OH}$ CO = 1.43, OH = 0.96, CC = 1.46, C \equiv C = 1.21, CH = 1.04, COH = 108.9, -42.5085
50. $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ OC = 1.47, CC = 1.52, CH = 1.09, NH = 1.04, OH = 1.04, HNH = 109.5, CNH = COH = 107; -49.4221.
51. O_2 OO = 1.132; -36.8048, 200.5
52. O_2^+ OO = 1.095; -36.2685
53. O_2H^+ OH = 1.04, OO = 1.1, OOH = 120, -37.1242
54. O_2^- OO = 1.25; -36.7110
55. O_2^{2-} OO = 1.3; -36.0667, 925.7⁶
56. HOO^- OH = 1.04, OO = 1.22; -37.5412, 580.2
57. H_2O_2 B, HOO = 108.8; -38.4653, 234.1
58. HOOH_2^+ B, HOH = 120; -38.8382, 38.5
59. $\text{H}_2^+\text{OOH}_2^+$ B, HOH = HOO = 120; -38.8995
60. $t\text{-BuOH}$ CO = 1.43, OO = 1.22, CC = 1.52, CH = 1.09, HCH = 109.5, HOO = OOC = 108.8; OO = 1.17, OOO = 117.0; -55.3086, 93.2^F, 216.8^H
61. O_3 OO = 1.25, OH = 1.04, OOO = 120, OOH = 120; -55.6539
62. HO_3^+ B, -55.457I
63. $\text{OO}^+(\text{H})\text{O}$ CO = 1.37, CH = 1.09, OCH = 109.5; -44.9253, 763.6
64. $^-\text{OCH}_2\text{O}^-$ B, OH = 1.04, HOC = 107.3; -46.1415, 560.5
65. HOCH_2O^- B, OCO = 109.5; -47.0343, 259.6
66. $(\text{HO})_2\text{CH}_2$ B, HOH = 120; -47.4478, 115.2
67. $\text{HOCH}_2\text{OH}_2^+$

68. $\text{CH}_2(\text{OH})_2^{2+}$ B, -47.6313
 69. F_2SO SO=1.41, FS=1.59, FSO=107, FSF=93;
 -84.7464.
 70. Cl_2SO SO=1.44, ClS=2.08, ClSO=107, ClSCl=96;
 -61.9854.
 71. F_3NO NO=1.36, FN=1.25, FNO=109.5; -113.5549,
 287.1.
 72. F_3NOH^+ B, OH = 1.04, HOH=107; -114.0123.
 73. H_3NO NO=1.36, NH=1.038, HNO=HNH=109.5;
 -32.3761, 303.9.
 74. H_3NOH^+ B, OH = 1.04, NOH=107.3; -32.8602.
 75. Me_3NO NO=1.36, NC=1.479, CH=1.09, CNO=112,~
 HCH = 109.5; -58.4530, 353.7⁰
 76. Me_3NOH^+ B, NOH=103.0, OH=0.96; -59.0164.
 77. Me_2SO SO=1.47, CS=1.81, CH=1.09, CSO=107,
 CSC=97, HCH = 109.5; -47.9766, 314.8⁰
 78. Me_2SOH^+ B, OH = 1.04, SOH=120; -48.4780.
 79. MeSO_3^- SO=1.45, CS=1.81, CH=1.09, CSO=109.5;
 -75.3544, 483.3.
 80. MeSO_3H SO=1.43, SO=1.54, OH=0.96, SC=1.81,
 CH=1.09, OSO=CSO=109.5? SOH=120;
 -76.1243.
 81. SO_4^{2-} SO=1.57, OSO=109.5; -84.2275, 665.0.
 82. HSO_4^- SO=1.63, S=O=1.57, OH=1.022, HOS=120,
 OSO=109.5; -85.2867, 472.6.
 83. H_2SO_4 SO=1.6, S=O=1.57, OH=1.022, HOS=120,
 OSO=109.5; -86.0394, 244.2.
 84. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{H}^+$ B, HOS=120; -86.4284.
 85. FSO_3^- FS=1.58, SO=1.43, FSO=109.5; -93.6751,
 480.4
 86. FSO_3H B, SO=1.54, OH=1.022, SOH=120; -94.4508,
 301.4
 87. FSO_3H_2^+ S=O=1.42, SO=1.54, FS=1.58,
 OH = 0.96, FSO=109.5, SOH=120;
 -94.9309

88. CF_3SO_3^- S=O=1.45, CS=1.81, CF=1.332, OSO=CSO=FCF=109.5, -156.3563, 457.7.
89. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ S=O=1.43, SO=1.54, OH=1.04, CS=1.81, CF=1.332, SOH=120, CSO=FSF=109.5; -157.0962, 307.8.
90. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}^+$ B, HOH = 120; -157.586.5
91. NO_2 NO=1.236, ONO=118.3; -48.4476, 490.4^d
92. HONO NO=1.43, N=O=1.17, OH=0.96, ONO=111, NOH=102; -49.2286.
93. NO_3^- N=O=1.24, ONO=120; -67.0244, 450.2.
94. HONO₂ N=O=1.22, NO=1.27, OH=1.035, ONO=HON=120; -67.7896, 206.0^e
95. $\text{H}_2\text{OONO}_2^+$ B, HOH = 120; -68.1177
96. HONO₂H⁺ OH = 1.035, OH⁺ = 1.04, NO=1.27, N=O=1.22, -68.1078
97. ClO_4^- ClO=1.49, OClO=109.5; -89.8130, 437.5^d
98. HClO₄ Cl=O=7.48, OCl=1.64, OH=1.035, OClO=109.5, HOCl=120; -90.5099, 234.9^e, 225.9³
99. $\text{H}_2\text{OClO}_3^+$ B, HOH = 120; -90.8841
- I00. $(\text{HO})_2\text{ClO}_2^+$ B, HOCl=120; -90.8692
- I01. NaOH NaO=2.55, OH=1.04, NaOH=90; -19.2707, 412.5^d
- I02. NaOH⁺ NaO=2.60, OH=1.04, NaOH=120; -19.9278
- I03. LiOH LiO=2.05, OH=1.04, LiOH=90; -19.3506, 381.6
- I04. LiOH₂⁺ LiO=2.3, OH=1.04, LiOH=120; -19.9584.
- I05. Me₂O CO = 1.42, HC = 1.09, HCO = 109.5, COC = III; -37.0955, 266.2^d
- I06. Me₂OH⁺ B, OH = 1.04, HOC = 120; -37.5195
- I07. MeOEt CO = 1.367, CC = 1.457, CH = 1.119, COC = HCH= 109.5; -45.9557, 276.5^d
- I08. MeO⁺(H)Et B, OH = 1.034, HOC = 109.5; -46.3961

I09. t-BuOMe	CO = 1.43, CH = 1.09, CC = 1.54, COC = HCH = 109.5; -63.2757
II0. Et ₂ O	CO = 1.367, CC = 1.457, CH = 1.119; COC = HCH = 109.5; -54.6510, 284.6 ⁰
III. Et ₂ OH ⁺	B, OH = 1.034, COH = 109.5; -55.1043
II2. t-Bu ₂ O	cm. № II0; -89.2345
II3. MeOSiMe ₃	CO = 1.43, CH = 1.09, OSi=1.63, SiC=1.87, COSi=OSiC=109.5; -60.1737, 276.9 ⁰
II4. MeO ⁺ (H)SiMe ₃	B, OH = 1.04, HOC = 120; -60.6146
II5. (Me ₃ Si) ₂ O	OSi=1.63, SiC=1.87, CH=1.09, SiOSi= CSiC=HCH=109.5; -83.1750.
II6. MeOF	CO = 1.37, FO=1.18, CH=1.12, FOC=109.5, OCH=109.5; -55.7163, 232.8
II7. MeO ⁺ (H)F	B, OH = 1.04, COF=HOC=120; -56.0871.
II8. CF ₃ OF	CO = 1.37, FO=1.19, CF=1.332, FOC=107.2, OCF=110.7; -136.7152, 188.8
II9. CF ₃ O ⁺ (H)F	CO = 1.34, FO=1.19, CF=1.34, OH = 1.04, HOC = 120; -137.0159
120. F ₂ O	OF=1.18, FOF=106.6; -74.3063, 106.3.
121. F ₂ OH ⁺	OF=1.18, OH=1.04, HOF=FOF=109.5; -74.4756
122. (CF ₃) ₂ O	CO = 1.42, CF=1.332, FCO=FCF=108.8, COC = III; -199.2581, 217.8
123. (CF ₃) ₂ OH ⁺	B, OH = 0.97, COC = HOC = 120; -199.6049
124. F ₂ O ₂	FO=1.19, OO=1.23, FOO=108.4; -92.1562
125. (CF ₃ O) ₂ O	CF=1.34, CO=1.367, OO=1.22, FCO=108.2, OOO=109.5; -233.9874.
126. CF ₃ CH ₂ OMe	CO = 1.367, CF=1.332, CC=1.457, CH = 1.10, COC = 105; -126.9218, 261.2
127. CF ₃ CH ₂ O ⁺ (H)Me	CO = 1.4, CF=1.332, CC=1.457, CH = 1.1, OH = 1.04, HOC = 109.5; -127.3379

I28. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OEt}$	$\text{CO} = 1.43, \text{CC} = 1.50, \text{CF} = 1.332,$ $\text{CH} = 1.09, \text{FCC} = 110.2, \text{FCF} = 108.8;$ $\text{COC} = 108; -135.5788$
I29. $t\text{-BuOC1}$	$\text{O1O} = 1.64, \text{OO} = 1.367, \text{OC} = 1.457,$ $\text{CH} = 1.119, \text{O1OC} = \text{OOO} = 109.5; -70.1122$
I30. Cl_2O	$\text{ClO} = 1.70, \text{ClOCl} = 111; -50.8931.$
I31. ClOH_2OEt	$\text{CO} = 1.43, \text{OO1} = 1.76, \text{CO} = 1.54,$ $\text{CH} = 1.09; \text{COC} = 111, -61.3465$
I32. Cl_2CHOMe	$\text{B}; -68.0790$
I33. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOEt}$	$\text{CO} = 1.42, \text{CC} = 1.54, \text{C} = \text{C} = 1.35,$ $\text{CH} = 1.06$ (винил); $\text{CH} = 1.09$ (этил), $\text{HC} = \text{C} = 120,$ $\text{COC} = 107, \text{OCC} = \text{OCH} = 109.5; -52.8723.$
I34. $(\text{NH}_2)_2\text{O}$	$\text{NO} = 1.28, \text{NH} = 1.04, \text{HNH} = \text{HNO} = 110.2,$ $\text{NON} = 109.5; -44.9132, 294.6.$
I35. $\text{NH}_2\text{ONH}_3^+$	$\text{B}, \text{HNH} = 109.5; -45.3825, 133.8.$
I36. $\text{H}_3\text{NONH}_3^+$	$\text{B}, -45.5956$
I37. CO_2^-	$\text{CO} = 1.239, \text{OCO} = 180; -43.6439, 180.0^\circ.$
I38. CO_2^-	$\text{B}; -43.4162$
I39. CO_2H^+	$\text{C} = \text{O} = 1.162, \text{CO} = 1.36, \text{OH} = 0.97,$ $\text{OCO} = 125, \text{COH} = 105; -43.9307$
I40. H_2CO	$\text{CO} = 1.25, \text{CH} = 1.09, \text{HCO} = 120;$ $-26.8366, 268.0^\circ$
I41. H_2COH^+	$\text{OH} = 0.985, \text{CO} = 1.27, \text{CH} = 1.09,$ $\text{HOC} = \text{HCH} = 120; -27.2209$
I42. MeCHO.	$\text{CO} = 1.25, \text{CH} = 1.09, \text{CC} = 1.44,$ $\text{HCO} = 120, \text{HCH} = 109.5; -35.5505, 292.7$
I43. MeCHOH^+	$\text{OH} = 0.985, \text{CO} = 1.27, \text{CH} = 1.09,$ $\text{CC} = 1.5, \text{HOC} = \text{HCC} = 120, \text{HCH} = 109.5,$ -36.0168
I44. PrCHO	$\text{CO} = 1.25, \text{CC} = 1.44, \text{CH} = 1.09,$ $\text{CC} = 1.54, \text{HCO} = 120, \text{HCH} = 109.5,$ -52.9297
I45. $t\text{-BuCHO}$	$\text{B}, -61.6161$

- I46. CF_3CHO $\text{CO} = 1.25, \text{CH} = 1.09, \text{CC} = 1.44,$
 $\text{CF} = 1.332, \text{HCO} = 120; \text{FCF} = 109.5.$
 $-116.5077, 255.4^0$
- I47. CF_3CHOH^+ $\text{HO} = 0.985, \text{CO} = 1.27, \text{CH} = 1.09,$
 $\text{CC} = 1.5, \text{CF} = 1.332, \text{HOC} = \text{CCO} = 120, \text{FCF} = 109.5;$
 $-116.9145.$
- I48. CCl_3CHO $\text{CO} = 1.15, \text{CH} = 1.09, \text{CC} = 1.52,$
 $\text{CCl} = 1.76, \text{CCO} = \text{CCH} = \text{HCO} = 120, \text{ClCCl} = 109.5;$
 $-81.7609.$
- I49. Me_2CO $\text{CO} = 1.22, \text{CC} = 1.55, \text{CH} = 1.09,$
 $\text{OCC} = 120, \text{HCH} = 109.5; -44.2255, 320.9^0$
- I50. Me_2COH^+ $\text{HO} = 1.04, \text{CO} = 1.3, \text{CC} = 1.52, \text{CH} = 1.09,$
 $\text{COH} = 105, \text{HCH} = 109.5, -44.7367$
- I51. FCHO $\text{CO} = 1.25, \text{CH} = 1.12, \text{FC} = 1.33, \text{FCH} =$
 $120; -53.8414.$
- I52. MeCOEt $\text{CO} = 1.28, \text{CC} = 1.44, \text{CC} = 1.54,$
 $\text{CH} = 1.09, \text{OCC} = 120, \text{HCH} = 109.5,$
 -52.0440
- I53. F_2CO $\text{CO} = 1.25, \text{FC} = 1.33, \text{FCF} = 120;$
 $-80.8557, 246.9^0$
- I54. F_2COH^+ $\text{HO} = 1.04, \text{CO} = 1.3, \text{FC} = 1.33,$
 $\text{COH} = 107; -81.2490$
- I55. $\text{Cl}_2\text{CO} = 1.18,$ $\text{CO} = 1.18, \text{ClC} = 1.74, \text{ClCCl} = 120;$
 -57.6433
- I56. MeCOCF_3 $\text{CO} = 1.25, \text{CC} = 1.44, \text{CH} = 1.09,$
 $\text{CF} = 1.332, \text{CCO} = 120, \text{FCF} = 109.5; -125.2191$
- I57. $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ $\text{CO} = 1.22, \text{CC} = 1.52, \text{CF} = 1.332,$
 $\text{CCC} = 120, \text{FCF} = 109.5; -206.1580,$
 242.7^0
- I58. $(\text{CF}_3)_2\text{COH}^+$ $\text{CO} = 1.3, \text{CC} = 1.52, \text{OH} = 1.04, \text{CF} = 1.332,$
 $\text{COH} = 105, \text{CCC} = 120; -206.5446$
- I59. $(\text{F}_2\text{HC})_2\text{CO}$ $\text{CO} = 1.22, \text{CC} = 1.55, \text{FC} = 1.36,$
 $\text{HC} = 1.09, \text{HCF} = 109.5; -152.1492,$
 261.4^0

- I60. $(F_2HC)_2COH^+$ CO = 1.3, CH = 1.09, CF = 1.358,
CC = 1.52, OH = 1.04, COH = 105;
-152.5656
- I61. $(FCH_2)_2CO$ CO = 1.22, CC = 1.55, CH = 1.09,
CF = 1.384, -98.1749, 298.8⁰
- I62. $(FCH_2)_2COH^+$ CO = 1.3, CC = 1.55, CH = 1.09, CF=1.384,
OH = 0.96, CCC = 120, COH = 105; -98.6508
- I63. FCH_2COMe CO = 1.22, CC = 1.55, CH = 1.09, CF=1.384,
CCO = 120; -71.0781, 312.5⁰
- I64. $FCH_2CO(H)Me^+$ CO = 1.3, CC = 1.55, OH = 0.96, CH=1.09,
CF = 1.384, COH=105, CCO=120; -71.5766
- I65. CF_3COCCl_3 CO = 1.22, CC = 1.55, CF = 1.332, CCl=1.76;
CCl = 120, FCF = 108.8, ClCCl = 109.5;
-171.4651
- I66. $(CN)_2CO$ CN = 1.16, CC = 1.46, C = O = 1.22,
CCC = 120; -62.3737, 224.8
- I67. $(CN)_2COH^+$ CN = 1.16, CC = 1.46, CO = 1.3, OH = 1.04,
HOC = 120; -62.7318
- I68. $(ClCH_2)_2CO$ CO = 1.22, CC = 1.54, CCl = 1.76, HCCl=109.5,
DCC = 120; .OCC = 120; -75.1100
- I69. $HCOO^-$ CO = 1.3, HC = 1.12, HCO = OCO = 120;
-44.4891, 518.0⁰
- I70. $HCOOH$ CO = 1.25, HC = 1.09, CO = 1.36,
OH = 0.97, HCO = 120, COH = 105;
-45.3143, 303.3⁰
- I71. $HCO(H)OH^+$ CO = 1.30, CH = 1.12, OH = 1.04,
HCO = OCO = 120; -45.7974
- I72. $MeCOO^-$ CO = 1.30, CC = 1.54, CH = 1.09,
OCO = 120; -53.0982, 521.0⁰
- I73. $MeCOOH$ CO = 1.24, CO = 1.43, CC = 1.54,
CH = 1.09, OH = 0.97, COH = 105,
OCO = 120; -53.9282, 218.2
- I74. $EtCOO^-$ CO = 1.3, CC = 1.5, CC = 1.457,
CH = 1.119, OCO = 120; -61.9006,
525.5

I75. EtCOOH	OH = 1.034, CO = 1.358, CC = 1.449, C = O = 1.267, CC = 1.457, CH = 1.119, HOC = 105, OCO = 120, HCH = 109.5; -62.7376
I76. PrCOO ⁻	CM. EtCOO ⁻ ; -66.7680, 518.8
I77. PrCOOH	CM. EtCOOH; -67.5945
I78. FCH ₂ COO ⁻	CO = 1.30, FC = 1.332, CC = 1.54, CH = 1.09, OCO = CCO = 120; -80.1673, 510.0 ^d
I79. FCH ₂ COOH	CO = 1.43, C = O = 1.24, CC = 1.54, CF = 1.332, CH = 1.09, HOC = 105, CCO = OCO = OCC = 120; -80.9744, 300.8 ^d
I80. FCH ₂ CO(H)OH ⁺	CO = 1.3, CC = 1.54, OH = 0.96, CF = 1.384, CH = 1.09, COH = 105; -81.4587
I81. CF ₃ COOH	C = O = 1.22, CO = 1.43, CC = 1.54, OF = 1.332, OH = 0.97, HOC = 105, OCO = OCC = 120, -134.9584, 305.7
I82. CF ₃ CO(H)OH ⁺	CO = 1.3, CC = 1.52, OH = 1.04, CF = 1.332, COH = CCO = 120, FCF = 109.5; -135.4453
I83. CF ₃ COO ⁻	B, OCO = OCC = 120, FCF = 109.5; -134.1698, 495.0 .
I84. CCl ₃ COOH	C = O = 1.15, CO = 1.36, CC = 1.52, CCl = 1.76, OH = 0.96, COH = 105, CCO = = 120, ClCl = 109.5; -100.2289.
I85. (CF ₃) ₂ CHCOO ⁻	CO = 1.3, CC = 1.54, CF = 1.332, CH = 1.09, OCO = 120, FCF = 108.8; -232.5665, 480.9
I86. (CF ₃) ₂ CHCOOH	C = O = 1.22, CO = 1.43, CC = 1.54, OH = 0.96, CF = 1.332, FCF = 108.8, OCO = 120; -233.3324
I87. (CF ₃) ₃ CCOO ⁻	CO = 1.3, CC = 1.54, CF = 1.332, FCF = 108.8, OCO = 120; -322.2479, 471.1
I88. (CF ₃) ₃ CCOOH	C = O = 1.22, CO = 1.43, CC = 1.54, OH = 0.96, CF = 1.332, COH = 105, FCF = 108.8; -322.9984

- I89. NCCOO^- $\text{CN} = 1.16$, $\text{CC} = 1.46$, $\text{CO} = 1.3$,
 $\text{OCO} = 120$, -62.2706 , 497.3
 I90. CNCOOH $\text{N} = \text{C} = 1.16$, $\text{CC} = 1.46$, $\text{CO} = 1.43$,
 $\text{C} = \text{O} = 1.22$, $\text{OH} = 0.96$, $\text{OCO} = 120$,
 $\text{HOC} = 105$; -63.0627
 I91. $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$ Cm. PrCOO^- , $\text{CCl} = 1.76$, $\text{HCCl} = 109.5$;
 -77.3185 , 524.4
 I92. $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ $\text{OH} = 1.034$, $\text{CO} = 1.358$, $\text{CC} = 1.449$,
 $\text{C} = \text{O} = 1.267$, $\text{CH} = 1.119$, $\text{CCl} = 1.76$,
 $\text{COH} = 105$, $\text{ClCH} = 109.5$; -78.1539
 I93. $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ Cm. PrCOO^- , $\text{CN} = 1.408$, $\text{NH} = 1.071$,
 $\text{HNH} = 112$; -65.6554 , 534.7
 I94. $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ $\text{OH} = 1.034$, $\text{CO} = 1.358$, $\text{CC} = 1.449$,
 $\text{C} = \text{O} = 1.267$, $\text{CN} = 1.408$, $\text{CH} = 1.119$,
 $\text{COH} = 105$, $\text{HNH} = 112$, $\text{OCO} = 120$;
 -66.5071
 I95. $\text{Me}_3\text{N}^+\text{COO}^-$ $\text{CH} = 1.09$, $\text{CN} = 1.47$, $\text{CO} = 1.3$, $\text{NC} = 1.38$,
 $\text{CNC} = 109.5$, $\text{OCO} = 120$; -83.7521 , 370.1 .
 I96. $\text{Me}_3\text{N}^+\text{COOH}^+$ $\text{OH} = 0.96$, $\text{CO} = 1.43$, $\text{C} = \text{O} = 1.25$,
 $\text{CH} = 1.09$, $\text{NC} = 1.38$, $\text{CN} = 1.47$, $\text{HOC} = 105$,
 $\text{CNC} = 109.5$; -84.3416 .
 I97. $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ $\text{CO} = 1.27$, $\text{CC} = 1.52$, $\text{CN} = 1.39$, $\text{CCN} = 1.2$,
 $\text{OGC} = \text{OCO} = 120$; -66.3063 .
 I98. $\text{Me}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ $\text{CO} = 1.3$, $\text{CC} = 1.5$, $\text{CN} = 1.47$, $\text{CH} = 1.09$,
 $\text{OCO} = 120$, $\text{CNC} = 109.5$; -92.3944 , 398.8 .
 I99. $\text{Me}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ $\text{OH} = 0.96$, $\text{CO} = 1.43$, $\text{CC} = 1.44$,
 $\text{C} = \text{O} = 1.25$, $\text{CN} = 1.47$, $\text{CH} = 1.09$,
 $\text{CNC} = \text{HCH} = 109.5$, $\text{HOC} = 105$; 93.0296
 200. HCOOMe $\text{C} = \text{O} = 1.22$, $\text{CO} = 1.37$, $\text{CH} = 1.09$,
 $\text{HCO} = 118.8$, $\text{COC} = 112$, -53.9774 , 316.3^6
 201. $\text{HCO}(\text{H})\text{OMe}^+$ $\text{CO}(\text{H}) = 1.3$, $\text{CO} = 1.38$, $\text{OC}(\text{H}_3) = 1.47$,
 $\text{CH} = 1.08$, $\text{OCO} = 120$, -54.4812
 202. $\text{HCOOCH}_2\text{CF}_3$ $\text{C} = \text{O} = 1.22$, $\text{CO} = 1.37$, $\text{CH} = 1.09$,
 $\text{OC}(\text{H}_2) = 1.43$, $\text{CC} = 1.52$, $\text{CF} = 1.332$,
 $\text{COC} = 112$, $\text{HCO} = \text{FCF} = 108.8$, $\text{OCO} = 123$,
 $\text{CCF} = 111.5$; -143.6570 , 291.5^6

203. $\text{HCO(H)OCH}_2\text{CF}_3^+$ C = 0 = 1.3, CO = 1.37, HC = 1.09,
OC(H₂) = 1.43, CC = 1.54, CF = 1.332,
OH = 1.04, COH = 120; -144.1213
204. MeCOOMe C = 0 = 1.25, CC = 1.44, CO = 1.36,
CH = 1.09, CO = 1.47, OCO = 120,
HCH = 109.5; -62.6964
205. CF_3COOMe C = 0 = 1.22, CC = 1.52, CH = 1.09,
CF = 1.332, OCO = 124, CCF = 111.5,
FCF = 108.8, COC = 113; -143.6466
206. ClCOOMe C = 0 = 1.19, CO = 1.36, CCl = 1.75,
OC(H₃) = 1.47, COC = 112; -69.3828
207. Me_2NCOOMe C = 0 = 1.25, NC = 1.38, CO = 1.36,
CN = 1.47, CH = 1.09, COC = 112;
-83.8500
208. FCH_2COOEt C = 0 = 1.21, CC = 1.55, CO = 1.36,
CF = 1.332, CH = 1.09, COC = 112,
HCF = 109.5, OCO = 120; -98.3426
209. $\text{F}_2\text{CHCOOEt}$ C = 0 = 1.25, CC = 1.44, CO = 1.36,
CF = 1.332, CH = 1.09, COC = 112,
FCF = HCH = 109.5; OCO = 120;
-125.3437
210. CF_3COOEt C = 0 = 1.22, CC = 1.52, CO = 1.36,
CF = 1.332, OCC = 116, OCO = 124,
COC = 111; -152.3448, 296.9⁶
211. $\text{CF}_3\text{CO(H)OEt}^+$ CO = 1.3, CO(Et) = 1.36, OC(H₂) = 1.46
CC = 1.52, CF = 1.332, FCF = 108.8,
COC = 111, COH = 105; -152.8178
212. NCCOOEt CN = 1.16, CC = 1.52, C = 0 = 1.22,
CO = 1.36, OC(Et) = 1.46, OCO = 120;
-80.4296, 280.4⁶
213. NCCO(H)OEt^+ B, CO = 1.3; -80.8762
214. HCONH_2 CO = 1.207, CN = 1.334, CH = 1.139,
NH = 1.016, HCO = 116.7, ONH = 126.1,
ONH = 123.7; -39.2809, 309.0⁶
215. HCONH_3^+ CO = 1.3, CN = 1.334, CH = 1.139,
NH = 1.016, OH = 1.04, HCO = 120,
HOC = 120; -39.7730

216. HCONHMe $\text{CO} = 1.21, \text{CN} = 1.38, \text{NC} = 1.47,$
 $\text{CH} = 1.09, \text{NH} = 1.04, \text{HCO} = 120,$
 $\text{CNC} = \text{HCH} = 109.5; -48.0094, 304.3^0$
217. HC(OH)NHMe^+ $\text{CO} = 1.34, \text{CN} = 1.31, \text{NC} = 1.47, \text{OH} = 1.04,$
 $\text{CH} = 1.09, \text{NH} = 1.04, \text{HCO} = \text{HOC} = 120,$
 $\text{CNC} = \text{HNC} = 109.5, -48.4940$
218. HCONMe_2 $\text{CO} = 1.21, \text{NC} = 1.35, \text{CN} = 1.47,$
 $\text{CH} = 1.09, \text{CHN} = 120, \text{CNC} = \text{HCH} = 109.5;$
 $-56.7072, 319.9$
219. HC(OH)NMe_2^+ $\text{CO} = 1.3, \text{CN} = 1.35, \text{NC} = 1.47, \text{CH} = 1.09,$
 $\text{OH} = 1.04, \text{HOC} = \text{HCO} = 120, \text{CNC} = 109.5;$
 -57.2168
220. MeCONH_2 $\text{CO} = 1.21, \text{NC} = 1.35, \text{CC} = 1.55,$
 $\text{CH} = 1.09, \text{NH} = 1.02, \text{HNH} = 107, \text{CCN} = 120,$
 $\text{HCH} = 109.5; -48.0020, 336.2$
221. MeC(OH)NH_2^+ $\text{CO} = 1.3, \text{CN} = 1.35, \text{CC} = 1.55,$
 $\text{CH} = 1.09, \text{NH} = 1.02, \text{OH} = 1.04,$
 $\text{HOC} = \text{NCO} = 120, \text{HNH} = 107, -48.5376$
222. MeCONHMe $\text{CO} = 1.21, \text{CN} = 1.35, \text{NC} = 1.47,$
 $\text{CC} = 1.55, \text{CH} = 1.09, \text{NH} = 1.02,$
 $\text{CCO} = 120, \text{NCO} = 120, \text{HNC} = 107; -56.6981,$
 342.1
223. MeC(OH)NHMe^+ $\text{CO} = 1.3, \text{CN} = 1.35, \text{CC} = 1.55,$
 $\text{CH} = 1.09, \text{OH} = 1.04, \text{HNC} = 107,$
 $\text{HOC} = \text{CCN} = 120; -57.2430$
224. MeCONMe_2 $\text{CO} = 1.25, \text{CN} = 1.35, \text{CC} = 1.44,$
 $\text{NC} = 1.47, \text{CH} = 1.09, \text{CCN} = 120,$
 $\text{CNC} = 109.5; -65.4097, 332.7$
225. MeC(OH)NMe_2^+ $\text{CO} = 1.3, \text{CN} = 1.35, \text{CC} = 1.55,$
 $\text{CH} = 1.09, \text{OH} = 1.04, \text{HOC} = \text{CCN} = 120;$
 -65.9397
226. $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ $\text{CO} = 1.25, \text{NC} = 1.35, \text{NH} = 1.02,$
 $\text{HNH} = \text{HNC} = 107, \text{NCN} = 120, -51.7998,$
 334.5
227. $(\text{NH}_2)_2\text{COH}^+$ $\text{CO} = 1.3, \text{CN} = 1.35, \text{NH} = 1.02, \text{OH} = 1.04,$
 $\text{HNH} = 107, \text{HOC} = \text{HCN} = 120; -52.3326$

228. CF_3CONH_2 CO = 1.21, CN = 1.36, CC = 1.53,
NH = 1.02, CF = 1.332; CCO = 122,
NCO = 125, CNH = HNH = 107, FCF = 108.2;
-129.0346, 260.1⁰
229. $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})\text{NH}_2^+$ B, CO = 1.3, OH = 1.04, CCF = 111.0,
COH = 105; -129.4488
230. $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO}$ CO = 1.27, CN = 1.47, NC = 1.35,
CH = 1.09, OCN = 120, CNe = 109.5;
-86.5672, 334.3⁰
231. $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{COH}^+$ B, CO = 1.3, OH = 0.96, COH = 105;
-87.0996
232. $\text{FCH}_2\text{CONH}_2$ CO = 1.22, CC = 1.53, CN = 1.36,
CF = 1.384, CH = 1.097, NH = 1.02,
CCO = 120, CCF = 108.5, NHH = 107,
HCC = 109.5; -75.0080, 307.7
233. $\text{FCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{NH}_2^+$ B, CO = 1.3, OH = 1.04, COH = 110;
-75.4981
234. $(\text{MeNH})_2\text{CO}$ CO = 1.21, CN = 1.47, NC = 1.36,
NH = 1.02, CH = 1.09, HCN = 120,
HNC = 109.5; -69.1744, 355.0
235. $(\text{MeNH})_2\text{COH}^+$ B, CO = 1.3, OH = 1.04, COH = 120;
-69.7399
236. $\text{H}_2\text{NCONHMe}$ CO = 1.21, CN = 1.35, NH = 1.02,
NC = 1.47, NCN = 120, HNC(O) = 107,
HNC(H) = HCH = 109.5; -60.4794, 316.9
237. $\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NHMe}^+$ B, OH = 1.04, COH = 105; -60.9841
238. $\text{Me}_2\text{NCONHMe}$ CO = 1.21, CN = 1.35, NC = 1.47,
NH = 1.02, CH = 1.09, OCN = 120,
CNC = HNC = 109.5; -77.8557, 353.0
239. $\text{Me}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NHMe}^+$ B, CO = 1.3, COH = 120, HNC = 107;
-78.4180

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОСНОВАНИЯ

240. N -II.0769, 236.1
241. N⁻ -10.9900, 646.2
242. N³⁻ -8.6912, 1603.2

243. NH $\text{NH} = 1.061$; -12.0193 , 260.8°
244. NH^{2-} $\text{NH} = 1.1$; -11.2447 , 1035.4
245. NH^{-} $\text{NH} = 1.1$; -11.9476 , 633.5
246. NH^{+} $\text{NH} = 1.084$; -11.4529
247. NH_2 $\text{NH} = 1.07$, $\text{HNH} = 104.8$; -12.9567 , 278.7°
248. NH_2^{+} B , -12.4347
249. NH_2 $\text{NH} = 1.1$, $\text{HNH} = 110$; -12.8940 , 624.1°
250. NH_3 $\text{NH} = 1.07$, $\text{HNH} = 106.4$; -13.8882 , 300.8°
251. NH_3^{+} $\text{NH} = 1.07$, $\text{HNH} = 120$; -13.4007
252. NH_4^{+} $\text{NH} = 1.07$, $\text{HNH} = 109.5$; -14.3673
253. N_2 $\text{NN} = 1.14$; -23.0906 , 231.6 .
254. N_2H^{+} $\text{NN} = 1.10$, $\text{NH} = 107$, $\text{NNH} = 120$; -23.4561
255. MeNH^{-} $\text{NH} = 1.04$, $\text{CN} = 1.47$, $\text{CH} = 1.09$, $\text{HNC} = 112$,
 $\text{HCH} = 109.5$; -21.6233 , 596.8
256. MeNH_2 $\text{NH} = 1.04$, $\text{CN} = 1.474$, $\text{CH} = 1.093$,
 $\text{HCN} = \text{CNH} = 112.2$; -22.5740 , 308.6°
257. MeNH_3^{+} B , $\text{HCN}=\text{HNH}=109.5$; -23.0656
258. Me_2N^{+} $\text{CN} = 1.46$, $\text{CH} = 1.09$, $\text{HCH} = 109.5$,
 $\text{CNC} = 120$, -30.3443 , 556.5
259. Me_2NH $\text{CN} = 1.46$, $\text{CH} = 1.08$, $\text{NH} = 1.04$,
 $\text{CNC} = 109.5$; -31.2307
260. Et_2NH $\text{NH} = 1.04$, $\text{NC} = 1.474$, $\text{CC} = 1.54$, $\text{CH} = 1.09$,
 $\text{HNC} = 112$, $\text{HCH} = 109.5$; -48.5359
261. t-BuNH_2 B , -48.6112
262. $\text{t-Bu}_2\text{NH}$ B , -82.9562
263. Me_3N $\text{CN} = 1.47$, $\text{CH} = 1.09$, $\text{CNC} = 108$,
 $\text{HCN} = 109.5$; -39.9531 , 319.9°
264. Me_3NH^{+} $\text{CN} = 1.479$, $\text{CH} = 1.09$, $\text{NH} = 1.038$,
 $\text{CNC} = \text{HNC} = 109.5$; -40.4627
265. Et_3N $\text{CC} = 1.54$, $\text{HC} = 1.09$, $\text{CN} = 1.474$, $\text{CNC} = 112$,
 $\text{HCH} = 109.5$; -65.8949
266. $\text{N}_2\text{H}_2^{2-}$ $\text{NN} = 1.33$, $\text{NH} = 1.08$, $\text{HNN} = 120$; -23.9751 ,
 854.8
267. N_2H_3^{-} $\text{NN} = 1.33$, $\text{NH} = 1.08$, $\text{HNN} = 120$, $\text{HNH} = 120$;
 -25.3368 , 551.4
268. N_2H_4 $\text{NN} = 1.33$, $\text{NH} = 1.08$, $\text{HNN} = 110.6$;
 -26.3887 , 304.6^b .

269. $N_2H_5^+$ B; -26.8740, III.9
 270. $N_2H_6^{2+}$ B, NNH = 120; -27.0522
 271. NF_2 NF = 1.23, FNF = 104; -67.1169
 272. NF_2 B; -67.1403, 575.8
 273. HNH_2 NF = 1.25, NH = 1.09, HNF = 105.2, ~~FNF=109.5~~;
 -68.0579, 232.4
 274. $H_2NF_2^+$ NF = 1.25; NH = 1.09, FNH = HNH = 109.5;
 -68.4277
 275. NF_3 NF = 1.25, FNF = 104.6; -95.1586, 201.7
 276. F_3NH^+ NF = 1.25, HN = 1.09, FNF = 109.5; -95.4799
 277. F_2NFH^+ HF = 1.0, FN = 1.25, FNF = 104.2, HFN=180;
 -95.4172
 278. FNH_2 HN = 1.09, NF = 1.25, FNH = 105; - 40.9679,
 268.1
 279. FNH_3^+ B, FNH = HNH = 109.5; -41.3950
 280. FNH_2 FN = 1.3, NH = 1.072, FNH = 120; -40.0037,
 599.0
 281. CF_3NH^- NH = 1.04, CF = 1.332, CN = 1.47,
 FCF=109.5, HNC = 112; -102.6904, 555.1
 282. CF_3NH_2 B; -103.5745, 277.4
 283. $CF_3NH_3^+$ B, HNH = 109.5; -104.0164
 284. $(CF_3)_2N^-$ CN = 1.43, CF = 1.332, FCN = 111,
 FCF = 108.8, CNC = 120; -192.4608, 492.0
 285. $(CF_3)_2NH$ CN = 1.43, CF = 1.332, NH = 1.01,
 HNC = 109.5, NCF = 110, FCF = 108.8;
 -193.2445
 286. $(CF_3)_3N$ CN = 1.43, CF = 1.332, FCN = 110.5,
 FCF = 108.8; -282.9570, 238.8
 287. $(CF_3)_3NH^+$ CN = 1.48, CF = 1.34, NH = 1.04, FNH = 109.5;
 -283.3374
 288. CF_3NMe_2 CN = 1.408, CF = 1.343, CH = 1.12, CNC=105,
 -120.9608, 292.2⁰
 289. $CF_3N(H)Me_2$ CN=1.48, CF = 1.34, CH = 1.09, NH = 1.04,
 CHC = HCH = FCF= 109.5; -121.4263
 290. $CF_3CH_2NH_2$ CN = 1.43, CC = 1.54, NH = 1.07, CF = 1.332;
 CNH = 107, FCC = 110.9, FCF = 108.8;
 -112.2508, 306.9⁰

291. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	CN = 1.47, CC = 1.54, NH = 1.038, CH = 1.091, CF = 1.332, HCH = HNH = 109.5, PCF = 108.8; -112.7397
292. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$	CF = 1.332, CC = 1.54, CH = 1.09, CN = 1.474, CNC = 112, PCF = 108.8, HCH = 109.5; -129.6162
293. $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	B, NH = 1.04, HNH = 112; -58.2590, 305.6 ⁰
294. $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	NH = 1.07, NC = 1.47, CC = 1.457, CF = 1.332, CH = 1.119, HNH = FCH = = HCH = 109.5; -58.7458.
295. $\text{F}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$	CH = 1.119, CC = 1.54, CF = 1.343, CN = 1.408, NH = 1.071, HNH = 112, PCF = 108.8, HCH = 109.5; -85.2531, 304.1 ⁰
296. $\text{F}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_3^+$	CH = 1.119, CC = 1.457, CF = 1.332, NH = 1.07, NC = 1.47, HNH = PCF = = HCH = 109.5; -85.7375.
297. ClNH_2	NCl = 1.76, NH = 1.07, HNC1 = 109.5; -29.2966, 302.9
298. ClNH_3^+	B; -29.7791
299. Cl_2NH	B; -44.7184, 302.7
300. Cl_2NH_2^+	B; -45.2006
301. NCl_3	NCl = 1.55, ClNCl = 90; -60.5188, 256.3
302. Cl_3NH^+	NCl = 1.55, HNC1 = 125, ClNCl = 90; -60.9270.
303. MeNHCl	CH = 1.091, CN = 1.47, NH = 1.07, NCl = 1.76, CNH = CNC1 = 109.5; -37.9950, 308.9
304. MeNH_2Cl^+	B, -38.4871
305. MeNCl_2	B, -53.4246, 306.5
306. MeNCl_2H^+	B, -53.9128
307. Me_2NCl	B, -46.6913, 314.2
308. Me_2NClH^+	B, -47.1918
309. $(\text{CF}_3)_2\text{NCl}$	NCl = 1.76, NC = 1.47, CF = 1.332, PCF = CNC1 = 109.5; -208.6775, 270.0
310. $(\text{CF}_3)_2\text{NClH}^+$	B, NH = 1.07, HNC1 = 109.5; -209.1076

311. $(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2)_2\text{N}$	NC = 1.47, CCC = 1.54, CH = 1.09, C \equiv C = 1.2, \equiv CH = 1.1, CNC = 109.5; -81.7651
312. $(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2)_3\text{NH}$	B, NH = 1.07, CNH = 109.5; -59.1428
313. $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	NH = 1.04, CC = 1.54, NC = 1.47, CH = 1.04, HNC = 109.5; -61.0827, 322.8 ^M
314. $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3^+$	B; -61.5969 ^M , 229.5
315. $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3^+$	B; -61.9625
316. $\text{CNCH}_2\text{NMe}_2$	C = N = 1.191, CC = 1.425, CN = 1.408, CH = 1.119, CNC = HCH = 109.5; -57.7562, 294.0 ⁶
317. $\text{CNCH}_2\text{NHMe}_2$	B, NH = 1.04, CNH = 120; -58.2245
318. $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	CH = 1.09, CC = 1.54, CN = 1.47, CNC = HCH = 109.5; -78.4550, 344.5 ^M
319. $\text{Me}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$	B, NH = 1.04, -79.0037 ^M , 217.6
320. $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}_2$	B, -79.3503
321. $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NMe}_2$	CH = 1.09, CN = 1.47, CC = 1.54, CNC = HCH = 109.5; -95.8247, 330.4
322. $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NHMe}_2$	B, NH = 1.04, HNC = 109.5; -96.3510, 262.8
323. $\text{Me}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NHMe}_2$	c; B; -96.7696
324. HONH_2	NO = 1.41, OH = 0.96, NH = 1.01, NOH = 103, HNO = HNH = 107; -32.4204, 277.7
325. HONH_3^+	NO = 1.28, OH = 0.96, NH = 1.07, NOH = 105, HNH = 109.5; -32.8627
326. HONHMe	NO = 1.28, OH = 0.96, CN = 1.47, CH = 1.09, NH = 1.07, HON = 105, CNO = HNO = HCH = 109.5; -41.0848, 300.3
327. HONH_2Me^+	B; -41.5631
328. HONMe_2	B; -49.7681, 309.8
329. HONHMe_2^+	B; -50.2616
330. MeONH_2	NO = 1.28, CO = 1.43, NH = 1.08, CH = 1.09, ONH = 110.2; -41.0869, 301.1 ⁶

331. MeONH_3^+ NO = 1.28, CO = 1.367, CH = 1.119,
NH = 1.07, CON = 105; -41.5665
332. MeONHMe NO = 1.43, CO = 1.43, NC = 1.47,
CH = 1.09, NH = 1.011, HNC = 108, HNO = 105,
HCH = 109.5; -49.7207, 286.0
333. $\text{MeONH}_2\text{Me}^+$ B; -50.1762
334. MeONMe_2 NO = 1.28, CO = 1.43, CN = 1.47,
CH = 1.09, CNC = CON = HCH = 109.5;
-58.4508, 314.8
335. MeONHMe_2^+ B, NOH = 105; -58.9523

Серосодержащие основания

336. SH SH = 1.4; -II.5579, 197.0
337. SH^- SH = 1.46; -II.5933, 475.7
338. H_2S SH = 1.45, HSH = 92; -I2.3524, 149.3
339. H_2S^+ B, -II.8630
340. H_3S^+ SH = 1.346, HSH = 120, планарная;
-I2.5903
341. MeS^- CS = 1.78, CH = 1.104, HCS = 120;
-20.2755, 470.0
342. MeSH CS = 1.82, SH = 1.45, HSC = 100.3;
-21.0242, 181.0
343. MeSH_2^+ B; -21.3124
344. Me_2S CH = 1.01, CS = 1.82, CSC = 105,
HCH = 109.5; -29.6749, 206.1
345. Me_2SH^+ B, SH = 1.35, CSC = 120; -30.0033
346. H_2S_2 SH = 1.35, SS = 2.06, HSS = 92;
-23.5036, 186.8
347. HSSH_2^+ SH = 1.35, SS = 2.06, HSS = 120;
-23.8011, 4.2
348. $\text{H}_2\text{SSH}_2^{++}$ B; -23.8078
349. SF SF = 1.6; -38.5816
350. SF^- SF = 1.6; -38.6273, 458.5
351. FSH SF = 1.33, SH = 1.59, FSH = 98; -39.3586,
49.9
352. FSH_2^+ SF = 1.33, SH = 1.59, SHF = 109.5;
-39.4381

353. F_2S	$SF = 1.59, SFF = 98; -66.3934$
354. $(CN)_2S$	$CN = 1.16, CS = 1.70, OSC = 108, SCN = 180;$ -47.7828
355. $(CF_3)_2S$	$CF = 1.332, CS = 1.82, CSC = 105,$ $FCF = 109.5; -191.6420, I63.9$
356. $(CF_3)_2SH^+$	$B, SH = 1.35, CSC = 120; -191.9031$
357. CF_3S^-	$CS = 1.83, CF = 1.332, SCF = 108.8;$ $-101.2793, 427.1$
358. CF_3SH	$B, SH = 1.33, CSH = 100.3; -101.7878$
359. Cl_2S	$SCl = 2.0, ClSCl = 103; -43.6963, I63.4$
360. Cl_2SH^+	$SCl = 2.0, SH = 1.35, ClSCl = ClSH = 120;$ -43.9570
361. $HSCH_2SiMe_3$	$SH = 1.33, SC = 1.82, CH = 1.09; CSi = 1.87,$ $HSC = 100, CSiC = 109.5; -52.7925$
362. $NCSCH_2Cl$	$NC = 1.216, SC = 1.56, CS = 1.82, CH = 1.09,$ $ClC = 1.76, HCH = HCCl = 109.5, CSC = 105;$ $-54.1276, I84.0$
363. $NCSSHCH_2Cl$	$B, SH = 1.35, HSC = 120; -54.4207$

CN - ОСНОВАНИЯ

364. CN	$CN = 1.169; -18.1174, 263.4$
365. CN^+	$CN = 1.169; -17.5343$
366. CN^-	$CN = 1.2; -18.1796, 593.0^0$
367. HCN	$CH = 1.092, CN = 1.191; HCN = 180;$ $-19.1565, 279.6^0$
368. HCN^+	$B; -18.5370$
369. $HCNH^+$	$CH = 1.10, CN = 1.20, NH = 1.07; -19.6019$
370. $NCCH_2^-$	$CO = 1.42, CH = 1.10, HCH = 120, -26.9867,$ 583.9^0
371. $MeCN$	$CN = 1.16, CC = 1.46, CH = 1.1, HCC = 109.5;$ $-27.9168, 305.2^0$
372. $MeCNH^+$	$NH = 1.038, CN = 1.20, CC = 1.52, CH = 1.09,$ $HNC = 180; -28.4030$
373. FCN	$CN = 1.19, CF = 1.319; -46.1376$
374. $ClCN$	$CN = 1.191, CCl = 1.66; -34.5622, 280.4^0$
375. $ClCNH^+$	$CN = 1.2, CCl = 1.63, NH = 1.04; -35.0088$

376. CF_3CN CN = 1.191, CC = 1.425, CF = 1.343,
FCF = 109.5; -108.8498, 250.4⁰
377. CF_3CNH^+ CN = 1.266, NH = 1.072, CF = 1.332,
CC = 1.425, FCF = 109.5; -109.2481
378. Cl_3CCN CN = 1.16, CC = 1.46, CCl = 1.76,
ClCCl = 109.5; -74.1597, 298.6⁰
379. Cl_3CCNH^+ CN = 1.20, CC = 1.46, CCl = 1.76; -74.6344
380. FCH_2CN CN = 1.16, CC = 1.46, CH = 1.1, CF = 1.332,
FCH = 109.5; -54.9131, 303.1⁰
381. FCH_2CNH^+ CN = 1.20, CC = 1.46, CH = 1.1, CF = 1.332,
NH = 1.04; -55.3964
382. ClCH_2CN CN = 1.16, CCl = 1.76, CC = 1.46,
HCCl = 109.5; -43.3011, 306.4⁰
383. $\text{ClCH}_2\text{CNH}^+$ CN = 1.2, NH = 1.04, CC = 1.425, C11 = 1.76,
CH = 1.072, HCCl = 109.5; -43.7891
384. Cl_2CHCN CN = 1.16, CC = 1.46, CH = 1.09, CCl = 1.76,
ClCCl = 109.5, -58.7240, 302.3
385. $\text{Cl}_2\text{CHCNH}^+$ CN = 1.20, CC = 1.46, NH = 1.04, CCl = 1.76;
-59.2055
386. CNCH_2CN CH = 1.09, CC = 1.52, C \equiv N = 1.16,
HCH = 109.5; -45.6805, 290.5⁰
387. CNCHCNH^+ CH = 1.09, CC = 1.52, CN = 1.16, NH = 1.04;
-46.1432
388. $(\text{NC})_2\text{CH}^-$ CH = 1.09, CC = 1.52, C \equiv N = 1.16; -44.7300,
596.7⁰
389. $(\text{CN})_2$ CN = 1.191, CC = 1.401; -36.9553, 282.8⁰
390. NCCNH^+ CN = 1.16, CC = 1.39, CN = 1.2, NH = 1.04;
-37.4042
391. H_2NCN C \equiv N = 1.191, CN = 1.375, NH = 1.071,
HNH=HNC = 110.6; -31.6577, 298.5
392. H_2NCNH^+ C \equiv N = 1.20, NC = 1.35, NH = 1.04(NH₂),
NH = 1.01, HNH = 120; -32.1332
393. Me_2NCN C \equiv N = 1.191, NC = 1.375, CN = 1.408,
CH = 1.119, CNC = HCH = 109.5; -49.0606,
309.4⁰
394. Me_2NCNH^+ B, NH = 1.04, CNH = 120; -49.5535

395. $H_2C=CHCN$ $CN = 1.16$, $CC = 1.44$, $C = C = 1.337$,
 $CH = 1.071$, $HCH = CCC = 120$, $CCN = 180$;
 $-34.847I$
396. $MeSCN$ $CN = 1.216$, $CS = 1.56$, $SC = 1.82$,
 $CH = 1.09$, $CSC = 105$, $NCS = 180$; -38.7066 ,
 304.4^0
397. $MeSCNH^+$ $B, NH = 1.04$; $CNH = 120$; -39.1914

УГЛЕРОДНЫЕ ОСНОВАНИЯ ^и

398. C -6.1650
399. CH $CH = 1.09$; -7.1570 , 277.4
400. CH_2 $CH = 1.094$, $HCH = 108.6$; -8.1454 , 328.7
401. CH_2^+ $CH = 1.09$, $HCH = 120$; -7.5988
402. CH_2 $CH = 1.1$, $HCH = 140$; -8.0466 , 672.0
403. CH_3 $CH = 1.1$, $HCH = 120$; -9.1172 , 188.2
404. CH_3^+ B ; -8.6690
405. CH_3^- $CH = 1.13$, $HCH = 120$; -9.0497 , 669.3^0
406. CH_4 $CH = 1.09$, $HCH = 109.5$; -10.1160
407. CH_4^+ $CH = 1.09$, $HCH = 109.5$; -9.4170
408. CO $CO = 1.191$; -25.0620 , 282.7
409. HCO^+ $CO = 1.191$, $CH = 1.12$; -25.5100
410. HCO B ; -25.8885 , $289.4(C)$
411. H_2CO^+ B , $HCH = 120$; -26.3495
412. FCH_2 $CH = 1.097$, $CF = 1.384$, $HCH = FCH = 120$;
 -36.0153 , 632.4
413. FCH_3 $CH = 1.097$, $CF = 1.384$, $HCH = FCH = 109.5$;
 -37.0239
414. $CF_3CH_2^-$ $CH = 1.09$, $CC = 1.54$, $CF = 1.332$,
 $FCF = 108.8$, $HCF = 120$; -98.7866 , 580.8^0
415. CF_3CH_3 B ; -99.7129
416. $(CF_3)_3C^-$ $CH = 1.09$, $CC = 1.54$, $CF = 1.332$, $CCC = 120$,
 $FCF = 108.8$; -278.3269 , 498.3
417. $(CF_3)_3CH$ B , $CCC = HCC = 109.5$; -279.1206
418. CF_3 $CF = 1.32$, $FCF = 113.5$; -90.1450
419. CF_3 $CF = 1.35$; -90.1823 , 573.0^0
420. HCF_3 $CF = 1.32$, $FCF = 113.5$, $CH = 1.09$, -91.0951
421. CF_4 $CF = 1.34$, $FCF = 109.5$; -118.1113

422. $\text{HC} \equiv \text{C}^-$	$\text{CC} = 1.205, \text{CH} = 1.092; -14.3529, 622.6$
423. $\text{HC} \equiv \text{CH}$	$\text{B}; -15.3446, 256.3$
424. $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}^+$	$\text{CC} = 1.28, \text{CH} = 1.11, \text{HCC} = 1.20; -15.7528$
425. $\text{MeC} \equiv \text{C}^-$	$\text{C} = \text{C} = 1.205, \text{CC} = 1.425, \text{CH} = 1.119;$ $-23.0952, 617.6$
426. $\text{MeC} \equiv \text{CH}$	$\text{CH} = 1.092, \text{C} = \text{C} = 1.205, \text{CC} = 1.425,$ $\text{CH} = 1.119; -24.0790$
427. $\text{PrC} \equiv \text{C}^-$	$\text{Cm. } \# 425; -39.4232$
428. $\text{PrC} \equiv \text{CH}$	$\text{B}; -41.4759$
429. $t\text{-BuC} \equiv \text{C}^-$	$\text{B}; -49.1852, 612.9$
430. $t\text{-BuC} \equiv \text{CH}$	$\text{B}; -50.1615$
431. $\text{CF}_3\text{C} \equiv \text{C}^-$	$\text{B}; \text{CF} = 1.343, \text{FCF} = 109.5; -104.1180,$ 579.8
432. $\text{CF}_3\text{C} \equiv \text{CH}$	$\text{B}; -105.0416$

РАЗНОЕ

433. H	-05275
434. H^-	$-0.5275, 594.6$
435. H_2	$\text{HH} = 0.74; -1.4746$
436. H_2^+	$\text{HH} = 0.746; -1.4747$
437. Cl	-16.0467
438. Cl^+	-15.4642
439. Cl^-	$-16.1043, 470.2$
440. HCl	$\text{HCl} = 1.35; -16.8534, 113.5$
441. H_2Cl^+	$\text{HCl} = 1.35, \text{HClH} = 180; -17.0341$
442. HCl^{2+}	$\text{HCl} = 1.6; -15.2756$
443. Cl_2	$\text{ClCl} = 2.0; -32.4929, 78.9$
444. Cl_2H^+	$\text{B, HCl} = 1.28; -32.6186$
445. F	$-27.5491, 123.1$
446. F^-	$-27.4841, 598.0$
447. F^+	$-26.6697, -137.5$
448. HF	$\text{HF} = 1.00; -28.4367, 180.0$
449. HF^+	$\text{HF} = 1.0; -27.7452$
450. HF^{2+}	$\text{HF} = 2.4; -26.4506$
451. F_2	$\text{FF} = 1.12; -55.6354, 109.2$
452. F_2^-	$\text{FF} = 1.15; -55.2710$

453. F_2H^+	FF = 1.12, FH = 1.0; -55.8094
454. PH_2	PH = 1.52, HPH = 91.5; -8.3818
455. PH_3	PH = 1.42, HPH = 93.8; -9.1466, 206.9
456. PH_3^+	v; -8.6648
457. PH_4^+	PH = 1.42, HPH = 109.5; -9.4767
458. SO_2	SO = 1.432, OSO = 119.5; -47.5508, 278.0
459. HSO_2^+	S = O = 1.432, SO = 1.6, OH = 1.022, OSO = HSO = 120; -47.9979

- а — Принят следующий порядок представления материала: в общем случае вслед за химической формулой соединения следуют длины связей (в Å), затем валентные углы (в градусах), ППП/2 полная энергия (в атомных единицах, с точностью до четвертого десятичного знака) и, как правило, сродство к протону соответствующего основания (в ккал/моль, с точностью до одного десятичного знака), вычисленная из данных этого же Приложения по формуле (I) в тексте.
- б — Указанное соединение входит в выборку, использованную для вывода уравнения (2) в тексте. ППП/2 значения PA для EtO^- , $i-PrO^-$ и $t-BuO^-$ заимствованы из работы²⁰, а для Me_2NH , $EtNH_2$, $PrNH_2$, $t-BuNH_2$ и Et_3N из работы²¹.
- в — За исключением особо указанных длин связей и валентных углов использованы структурные параметры предыдущего соединения.
- г — Протонирование на центральном кислороде
- д — Протонирование на терминальном кислороде
- е — Протонирование на кислороде OH-группы
- ж — Протонирование на кислороде N = O связи
- з — Протонирование на кислороде Cl = O связи
- и — Циклическая протонированная форма
- й — В этот раздел включены и некоторые отрицательно заряженные CN-замещенные углеродные основания — карбанионы CN-кислот.

РАСЧЕТЫ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ППДП/2

2. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ

И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.И. Пиквер
Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского
госуниверситета, г. Тарту, ЭССР

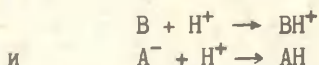
Поступило 15 января 1981 г.

Проведены расчеты различных классов молекул как в основном состоянии, так и молекулярных ионов и радикалов полуэмпирическим методом ППДП/2. В рамках теоремы Куупманса существует довольно общая линейная зависимость между значениями потенциалов ионизации (IP), определенных из фотоэлектронных спектров (PES), и энергиями MO, вычисленными указанным методом. В хорошем согласии с установленной ранее зависимостью между экспериментальными значениями сродств к протону (PA) и IP показано также существование линейной зависимости между расчетными значениями PA и энергией молекулярной орбитали, максимально локализованной на реакционном центре,

Среди полуэмпирических методов SCF MO расчета молекулярных систем наибольшее распространение нашли методы с использованием приближения полного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ППДП). Чтобы иметь возможность непосредственного сравнения результатов расчетов различных авторов, в данной работе сохранена оригинальная расчетная схема со стандартной параметризацией Попла-Добоша¹. Используемая геометрия и достигнутая в расчетах полная энергия опубликованы в предыдущей публикации данной серии¹. Не имея возможности комплексной оптимизации всех параметров для относительно больших молекул, оптимальная геометрия уточняется

в первом приближении по минимуму потенциальной энергии методом проб и ошибок, варьируя длины связей и величины валентных и конформационных углов в непосредственной близости к реакционному центру. Выполнены расчеты молекулярных систем как с закрытой (молекула в основном состоянии, ион различной зарядности), так и с открытой (молекулярные ионы, радикалы, некоторые атомы) электронной оболочкой.

В первой публикации² проведен анализ результатов расчета методом ППДП/2 средств к протону молекул и анионов и сравнение с экспериментально определенными энтальпиями реакции



В работах^{3, 4} авторами данной статьи аналогичная проблема обсуждалась в рамках метода *ab initio* с использованием систем программ GAUSSIAN-70. В данной работе внимание сконцентрировано на исследовании возможности расчета потенциалов ионизации молекулярных систем в рамках ППДП/2.

Существует два различных подхода к данной проблеме. С одной стороны, IP можно вычислять как разницу энергии исходной молекулы и энергии полученного в результате ионизации катион-радикала

$$\text{IP} = E_{\text{tot}}(\text{M}) - E_{\text{tot}}(\text{M}^+) \quad (1)$$

Такой подход ведет к сложным расчетам возбужденных состояний молекулярных ионов в случае высших IP. При сравнении возбужденных состояний существенную роль играет различие в энергиях корреляции, которая в одноэлектронном приближении не принимается в учет. Некоторые первые IP, вычисленные согласно уравнению (1), представлены в табл. I. Там же приведены экспериментальные IP и энергии высших занятых МО ϵ_I . На рис. I для некоторых простых молекул изображена зависимость вычисленных таким образом IP от их экспериментальных величин значений. Линейный регрессионный анализ первых вертикальных IP для соединений из табл. I приводит к результату:

$$\text{IP}_I = 0.976(0.063) \Delta \epsilon - 2.278(0.970) \quad (2)$$

Таблица I

Энергии ионизации молекул ΔE (в эВ), вычисленные в виде разностей в полных энергиях исходной молекулы и катион-радикала

№	Соединение	ΔE	$-\epsilon_a$	IP_I^b	
1.	FCN	16,71	16,24	13,0	
2.	HCN	16,85	17,98	13,60	
3.	O ₂	14,59	14,85	12,31	
4.	H ₂ O	14,95	17,80	12,61	
5.	NH ₃	13,26	16,14	10,92	
6.	OH	17,21	18,83	13,17	13,36
7.	PH ₃	13,11	13,19	10,60	
8.	H ₂ S	13,31	13,39	10,47	
9.	CO ₂	15,36	15,70	13,78	
10.	NO	12,47	12,65	9,56	
11.	HF	18,81	21,12	16,03	
12.	H ₂ CO	13,27	14,82	10,88	
13.	HCO	13,29	11,82	9,8	9,88
14.	NH	15,41	16,32	13,10	
15.	NH ₂	14,20	15,85	11,4	
16.	CN	15,86	15,94	14,20	
17.	CH ₃	12,19	13,18	9,84	
18.	CH ₂	13,86	15,2	10,40	
19.	F	23,92	23,92	17,42	
20.	Cl	15,84	15,84	12,97	
21.	CO	17,41	17,51	14,02	
22.	NF ₃	15,50	16,72	13,73	
23.	FCN	16,92	17,07	13,65	
24.	F ₂ O	15,82	16,37	13,25	
25.	N ₂	18,35	18,28	15,76	
26.	F ₂	17,66	19,18	15,82	
27.	Cl ₂	14,21	14,32	11,97	
28.	HCl	15,00	15,44	12,75	

а - энергия высшей занятой МО с обратным знаком;

б - первый вертикальный потенциал ионизации.

$$r = 0.952, s = 0.59 \text{ эВ}, IP_{\max} = 7.62 \text{ эВ}, s\% = (s / IP_{\max}).$$

$$\cdot 100 = 7.7, n = 26,$$

где r - коэффициент корреляции,

s - стандартное отклонение,

IP_{\max} - максимальный диапазон измерения IP_I ,

n - число точек.

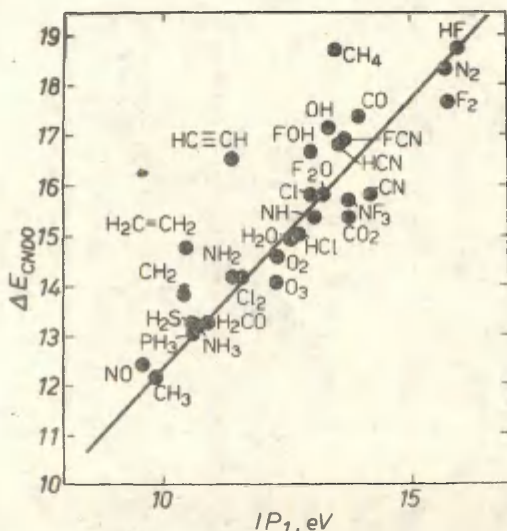


Рис. I. Сопоставление энергии ионизации, вычисленной в виде разности энергии молекулы и катион-радикала с первыми вертикальными IP .

Как здесь, так и в дальнейшем погрешности регрессионных коэффициентов приведены в скобках. В уравнении (2) описываются также и данные по некоторым радикалам, IP которых известны лишь грубо-приближенно. По трудно объяснимым причинам явно отклоняется от общей зависимости точка для атома фтора. Впол-

не понятно отклонение CH_4 , $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ и др., для которых ионизация происходит за счет электронов от связывающих МО и ожидается искажение геометрии по сравнению с исходным состоянием.

Другой подход к вычислению IP молекул состоит в использовании теоремы Куупманса⁵, по которой вычисленная SCF энергия МО для молекулы с закрытой оболочкой приблизительно равна энергии ионизации электрона с этой орбитали с обратным знаком. При этом предполагают, что МО остается неизменным при переходе от молекулы к катион-радикалу, возникшему в результате ионизации. Другими словами, предполагают, что удаление электрона из электронной оболочки не вызывает ее реорганизации. Видимо увеличение степени локализации МО приводит к повышению энергетического вклада этого эффекта. Стабилизация катион-радикала из-за реорганизации оболочки приводит к повышенным значениям IP. Так как в данной работе главное внимание уделяется соединениям с неподеленными парами электронов, МО которых, как правило, сравнительно хорошо локализованы на определенном атоме, вклад энергии реорганизации может быть значительным. Возможно, именно это и является причиной того, что применение теоремы Куупманса для набора IP из таблицы I приводит к худшему, чем в случае предыдущего подхода (см. уравнение (2)), согласию между теорией и экспериментом. Уравнение (3) получено на базе той же выборки IP из табл. I, которая использовалась при выводе уравнения (2):

$$\text{IP}_1 = 0.790(0.086) \epsilon_1 - 0.021(1.366) \quad (3)$$

$$r = 0.883, s = 0.90 \text{ эВ}, \text{ \%} = 14.5, n = 26,$$

где ϵ_1 — энергия высшей занятой МО молекулы (НОМО) в эВ.

Применение теоремы Куупманса связано также с предположением об отсутствии различий в энергиях корреляции электронов исходной молекулы и катион-радикала. Вероятно, в катион-радикале эта энергия больше, что приводит к заниженным значениям IP. В предельном случае точного выполнения теоремы Куупманса (указанные эффекты постоянны и полностью компен-

сируют друг друга) должно выполняться равенство $IP \rightarrow \epsilon_{SCF}$. Для больших молекул теорема Куупманса выполняется в общем лучше, т.к. в них, как правило, чаще наблюдается делокализация МО, а также эффекты корреляции выравниваются в таких молекулах в большей степени из-за низкой симметрии.

Ради общности, для проверки соблюдения теоремы Куупманса при статистической обработки данных, использовалась линейная зависимость типа

$$IP = \alpha \epsilon_{SCF} + \beta, \quad (4)$$

где α и β — постоянные. Формально такая зависимость должна, видимо, реализоваться в случае постоянства или линейной зависимости разности названных реорганизационных и корреляционных эффектов от IP . Применимость зависимости (4) проверена в пределах гомологических рядов соединений с неподеленными парами электронов. В таком случае разумно предположить либо постоянство, либо регулярное симбатное изменение вышеуказанных эффектов. Так статистическая обработка первых вертикальных IP спиртов, простых эфиров и Li_2O приводит к уравнению (5)

$$IP_I = 1.008(0.043)\epsilon_1 - 4.025(0.63I) \quad (5)$$

$$r = 0.982, \quad s = 0.26 \text{ эВ}, \quad IP_{max} = 6.83 \text{ эВ}, \quad s\% = 3.8,$$

$$n = 22.$$

Соответствующая уравнению (5) прямая представлена на рис. 2. Точка для воды отклоняется явно от этой прямой в сторону слишком высоких значений НОМО. Аналогичные зависимости для альдегидов и кетонов, а также для третичных аминов выражены уравнениями (6) и (7) и изображены на рис. 3 и 4. Любопытно, что уравнению (6) удовлетворяет также значение для O_2 , но не CO_2 .

$$IP_I = 0.932(0.085)\epsilon_1 - 2.350(1.230) \quad (6)$$

Таблица 2

Фотоэлектронные спектры молекул и ППДП/2 энергии
МО^{a,6}.

№ П/И	Соединение	Лите- рату- ра	ФЭС и энергии МО - ϵ_1					
1.	H ₂ O	II	12.6I	14.73	18.55	32.2		
		в	I7.80	19.07	20.6I	39.14		
2.	MeOH	I2	10.96	12.62	15.2I	15.64	17.62	
		в	15.13	16.03	19.85	22.95	23.84	
3.	EtOH	I3	10.65	12.10	13.30	13.90	15.96	17.48
		в	14.80	15.82	17.23	18.47	20.23	23.6I
4.	FOH	I4	13.0	14.8	16.0			
		в	16.24	17.12	24.18			
5.	ClOH	I5	II.22	12.27	14.6	15.6		
		в	14.92	15.10	17.58	19.17		
6.	HC CCH ₂ OH	I6	10.59	10.92	11.53	13.40	16.26	17.5I 18.58
		в	14.5I	15.54	17.0I	17.35	20.3I	22.87 24.6I
7.	CF ₃ CH ₂ OH	I6	11.70	13.29	15.35	16.46	17.0I	18.0I
		в	15.7I	16.1I	18.76	19.53	19.69	21.15
8.	(CF ₃) ₂ CHOH	I6	12.26	13.65	15.8I	16.72	17.4I	
		в	15.29	16.82	18.9I	19.88	20.07	
9.	(CF ₃) ₃ CCH ₂ OH	I6	11.68	13.09	14.19	15.7I	16.58	17.46
		в	15.70	16.23	16.98	17.52	19.45	20.25
10.	CF ₃ C(OH) ₂ H	I6	10.80	11.8I	13.26	15.38	16.83	
		в	14.85	16.79	17.40	19.48	19.65	20.34
11.	H ₂ O ₂	I7	11.5I	12.56	15.26	17.35		
		в	15.00	15.14	21.49	23.96		
12.	Me ₂ O	I8	10.04	11.9I	13.43	14.2	16.5	
		в	14.44	16.16	16.50	19.39	21.52	
13.	Et ₂ O	I9	9.6I	11.08	11.92	16.23	19.67	
		в	13.66	15.02	15.23 15.34	16.77	18.48	
			19.40	21.49	23.47			
14.	tBu ₂ O	I7	9.16	10.24	10.95			
		в	12.6I	12.87	13.99	14.55	14.80	
15.	MeOSiMe ₃	I6	9.85	10.64	12.33	13.8		
		в	13.6I	13.79	14.70	14.95	17.34	17.92 18.09

I6. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$	I6	9.69	10.54	12.21	13.84				
	B	<u>13.61</u>	<u>13.63</u>	<u>13.96</u>	<u>13.99</u>	14.29	<u>16.12</u>	<u>16.59</u>	
		<u>16.73</u>	<u>16.80</u>						
I7. F_2O	20	13.25	16.10	16.44	18.50	19.55'	20.7		
	B	16.37	19.79	20.73	22.95	27.56			
I8. Cl_2O	21	11.02	12.37	12.65	12.79	15.90	16.65	17.68	
	B	14.52	14.60	15.37	15.55	19.90	20.33	21.30	
I9. CF_3OF	I2	13.63	15.35	16.6	17.5	19.0	20.1		
	B	17.50	17.63	20.51	20.62	22.10	22.49		
20. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CMe}$	I6	10.69	12.38	13.80	14.40	15.49	16.70	17.18	
	B	<u>15.16</u>	<u>15.20</u>	16.96	18.69	<u>19.44</u>	<u>19.73</u>	20.52	
		<u>21.08</u>	<u>21.30</u>	21.95					
21. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OEt}$	I6	10.27	10.38	10.56	12.26	13.2	15.49	16.67	
	B	14.12	14.94	15.68	16.99	17.57	19.58	19.79	
22. Me_2SO	22	9.01	10.17	12.57	13.40	13.9	15.35		
	B	11.35	15.14	16.67	16.89	19.24	19.38		
23. F_2SO	23	12.58	14.0	14.75	15.93	16.6	16.95	18.3	
	B	16.72	18.19	18.38	19.68	20.7	21.58	22.97	
24. Cl_2SO	23	11.07	11.89	12.15	12.53	13.1	15.10	16.25	
		16.6							
	B	14.26	14.31	15.09	15.59	16.86	17.66	19.21	
25. HCOOH	24	11.52	12.5	14.8	15.8	17.2			
	B	14.88	15.09	17.36	<u>21.69</u>	<u>21.69</u>	23.34		
26. MeCOOH	24	10.86	12.11	14.0	14.2	16.30	17.1		
	B	<u>14.08</u>	<u>14.16</u>	16.30	18.60	18.70	22.23	23.02	
27. EtCOOH	24	10.72	12.04	12.69	13.41	13.8	14.63	15.2	
		16.53	17.04						
	B	13.30	14.33	16.23	16.42	17.39	18.44	21.99	
28. OF_3COOH		24.09							
	24	12.0	13.2	14.9	15.8	16.7	17.5	18.0	
		19.7							
	B	14.93	16.55	17.93	20.07	21.24	21.63	21.76	
		22.23							
29. HCOOMe	25	11.02	11.55						
	B	14.52	14.90						

30. $\text{HCOOCH}_2\text{CF}_3$	16.11.65	12.09	13.75	14.52	15.26	17.09	19.41
B	15.01	15.56	16.48	17.75	18.66	19.63	19.88
	21.28	21.39	23.02				
31. H_2CO	11	10.88	14.39	16.01	16.60		
B	14.82	17.86	20.11	24.67			
32. MeCHO	26	10.26	13.24	14.15	15.34	16.47	19.1
B	13.91	15.41	17.14	20.76	23.17	23.60	
33. tBuCHO	27	9.82	12.0	12.6	13.4	14.1	15.6
B	13.20	14.50	14.86	16.89	17.17	18.11	18.41
	20.21	20.50					
34. CF_3CHO	16	11.66	15.27	15.65	16.34	17.10	17.58
B	15.09	18.19	19.19	19.91	20.24	21.52	21.56
	22.49						
35. CCl_3CHO	16	10.88	11.62	12.07	12.68	13.03	14.47
B	13.54	14.13	14.14	14.85	15.58	15.59	16.25
	16.65	17.27	17.6				
	17.93	18.44	21.46	22.15	22.42		
36. Me_2CO	26	9.70	12.59	13.41	14.04	14.8 ^F	15.6
	16.6 ^F	18.1					
B	13.25	15.31	16.99	18.18	19.73	22.38	
37. F_2CO	20	13.6	14.6	16.6	17.2	19.15	19.8
	23.4						
B	17.28	17.39	19.89	21.47	22.20	24.69	26.46
	26.58	28.07					
38. Cl_2CO	28	11.83	12.6	13.05	13.50	16.15	16.73
	19.48						
B	13.76	15.21	15.49	15.57	20.76	22.11	23.12
	24.33						
39. $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$	20	12.09	16.0	16.5	17.1	18.4	
B	14.74	18.58	19.02	20.36	20.44	20.49	20.85
	21.48	21.2	22.9	26.0			
40. FCH_2CMe	16	10.20	12.60	13.61	15.19	16.89	17.72
B	13.49	15.71	16.83	17.39	19.61	20.32	21.19
41. CF_3CMe	16	10.94	13.74	14.25	15.64	16.44	17.25
B	14.28	16.21	17.40	19.53	19.79	20.64	21.18
42. $(\text{F}_2\text{HC})_2\text{CO}$	16	11.23	14.49	15.91	17.48	19.93	
B	14.27	17.30	18.32	18.41	19.65 ^F	20.35	20.67
	21.04	21.87					

43. $\text{CCl}_3\text{CCCF}_3$	16	11.19	12.16	12.51	12.81	13.33	14.49	15.74
	B	13.93	<u>14.48</u>	<u>14.51</u>	15.20	<u>15.87</u>	<u>15.97</u>	16.23
		16.41	17.44	18.31	17.82	18.76	20.19	20.63
		21.63						
44. CO	11	14.02	16.92	19.69				
	B	17.51	20.11	24.46				
45. NH_3	29	10.92	15.8	16.8				
	B	16.14	19.58	19.89				
46. MeNH_2	30	9.64	13.22	14.42	15.45	16.85		
	B	14.26	16.57	18.83	22.23	23.56		
47. Me_2NH	31	8.94	12.64	13.27	13.85	15.05	15.49	16.70
	B	12.91	<u>14.64</u>	17.70	17.90	21.01	23.63	25.98
48. Me_3N	32	8.45	12.36	12.88	13.81	15.88		
	B	12.11	14.52	16.92	17.25	17.98		
49. F_2NH	33	12.36	15.37	15.54 ^r	15.98	18.01	19.0 ^r	19.77
	B	15.50	18.87	19.97	21.96	25.62		
50. NF_3	34	13.73	16.45	16.55	17.52	19.71		
	B	16.72	19.96	20.07	21.60	22.94		
51. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	16	10.35	13.86	15.18	16.91	17.70	19.19	20.29
	B	14.57	15.95	18.72	19.37	<u>19.81</u>	<u>20.12</u>	21.02
		21.52						
52. $(\text{CF}_3)_2\text{NCl}$	35	11.45	13.0	14.30				
	B	15.63	16.01	17.45				
53. $\text{CNCH}_2\text{NMe}_2$	16	9.22	12.14	12.62	12.98	13.74	14.48	
	B	12.96	<u>14.80</u>	<u>14.94</u>	16.08	17.05	<u>17.83</u>	<u>17.85</u>
		16.73	17.51	20.4	20.47	20.82	24.56	
54. ClNH_2	36	10.52	11.92	13.50	15.72	17.50		
	B	14.10	14.58	16.51	18.75	21.33		
55. Cl_2NH	36	10.56	11.88	12.39	12.50	14.51	16.11	17.39
	B	14.03	14.33	14.99	15.31	17.88	18.29	20.93
56. NCl_3	36	10.69	11.66	12.08	13.02	15.41	16.70	
	B	13.28	13.79	15.23	16.45	19.52	20.67	
57. MeNHC1	36	9.8	11.52	12.42	13.68	15.05 ^r	15.75	16.99
	B	13.66	14.33	14.96	16.65	19.49	22.12	
58. Me_2NCl	36	9.25	11.19	13.2	13.6	14.3	15.9	
	B	13.17	<u>14.17</u>	<u>14.3</u>	16.34	16.71	19.42	21.88

59. MeNCI_2	36	10.01	11.45	11.96	12.14	13.2	14.11	15.54	16.53
	в	13.51	14.07	14.62	14.97	16.12	16.62	20.06	22.32
60. HCN	37	13.60	13.82	19.9					
	в	17.98	18.17	26.17					
61. MeCN	38	12.18	13.11	15.15	17.4				
	в	15.36	17.42	22.79	23.15				
62. FCN	39	13.65	14.56	19.3					
	в	17.07	19.22	24.99					
63. ClCN	40	12.37	13.80	15.37	19.0				
	в	14.93	17.80	20.05	22.09				
64. FCH_2CN	16	12.92	13.25	13.60	14.58	14.94			
	в	15.60	16.74	17.26	19.71	19.96			
65. ClCH_2CN	41	12.05	12.9	13.59					
	в	14.45	15.04	16.37					
66. Cl_2CHCN	16	12.14	12.63	13.43	13.92	16.38			
	в	14.19	14.65	15.29	16.12	17.31 ^Г	18.65		
67. CCl_3CN	16	11.94	12.27	12.69	13.06	13.87	16.99	18.38	
	в	14.11	14.71	15.04	15.52	17.20	19.15	21.91	
68. CNCH_2CN	42	12.70	13.05	13.57	13.59	13.89	14.02	17.28	
	в	14.89	15.60	15.77	17.63	18.53	19.08	25.51	
69. Me_2NCN	43	9.44	11.87	12.55	12.79	14.0	14.7	16.5	18.3
	в	13.20	15.12	15.60	17.02	18.00	19.12	19.43	23.27

а - уравнениям (5) и (7) также удовлетворяют следующие значения IP_1 (в скобках указано значение энергии высшей занятой МО): Li_2O 6.8(-10.83), $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 11.05(-14.96), FCH_2OH 10.52¹³(-14.52), $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 10.85¹⁶(-14.13), MeCOEt 9.52²⁷(-13.31), Me_2NCF_3 9.99(-13.62), $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 9.86(-13.80), Et_3N 8.19(-12.06), $\text{F}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ 10.15(-14.32), Et_2NH 8.51(-12.57), $t\text{-BuNH}_2$ 8.83(-13.14), $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ 8.98(-12.70), $(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2$ 8.3¹⁶(-12.14); в ур.(8), кроме вышеуказанных, включены также следующие IP_1 : $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 11.34¹⁶(-13.75), Me_3SiCl

$10.58(-13.81)$, O_3 $12.75^{45}(-14.43)$, O_2 $12.305^{44}(-14.85)$, Cl_2CHOMe $10.96^{16}(-13.48)$, CCl_3Me_2COH $10.7^{16}(-13.48)$, $(CF_3)_3COH$ $12.58^{16}(-15.20)$,
 (цикло- C_3H_5) $_2CO$ $9.27^{16}(-12.31)$, N_2 $15.76(-18.28)$,
 N_2H_4 $9.93^{18}(-12.42)$, Me_3SiCH_2SH $9.0(-12.05)$, Me_2S $8.65(-11.68)$, $(CF_3)_2S$ $11.11(-14.83)$, Cl_2S $9.7(-12.26)$,
 CF_3SH $11.35(-14.25)$, $MeSH$ $9.44(-12.44)$,
 H_2S $10.47(-13.39)$, H_2S_2 $10.01(-12.81)$, $H_2C=CH_2$ $10.51(-14.8)$,
 Cl_2CH_2 $11.4(-13.99)$, Cl_3CH $11.48(-14.09)$, CCl_4 $11.69(-14.01)$, MeC CH $10.37(-14.84)$,
 CF_3Cl $13.08(-16.24)$, $MeCl$ $11.22^4(-14.21)$, FCI $12.77(-15.66)$,
 $F_2CHCOOEt$ $11.09^{16}(-13.95)$, $MeCOOMe$ $10.59(-13.96)$, $PrCHO$ $9.83(-13.76)$, CF_4 $16.2(-20.23)$,
 NO $9.56(-12.65)$, HCl $12.75(-15.44)$, F_2 $15.82(-19.18)$,
 PH_3 $10.6(-13.19)$, MeF $13.05(-17.27)$, $MeCF_3$ $13.8(-16.42)$, HCF_3 $14.80(-17.69)$,
 C_6H_6 $9.24(-13.89)$, C_6H_5N $9.66(-13.05)$;

- б - для последовательных значений МО, подчеркнутых в таблице, вычислено арифметическое среднее;
 в - вычислено в этой работе;
 г - значение упущено из выборки при выводе уравнений в таблице 4.

Как правило, значения первых вертикальных IP взяты из источников ^{4, 6, 10}.

$$r = 0.954, \quad s = 0.42 \text{ эВ}, \quad IP_{\max} = 4.46 \text{ эВ}, \quad s\% = 9.4, \\ n = 14.$$

$$IP_I = 1.199(0.036) \text{ э}_1 - 6.353(0.486) \quad (7)$$

$$r = 0.995, \quad s = 0.17 \text{ эВ}, \quad IP_{\max} = 5.54 \text{ эВ}, \quad s\% = 3.1, \\ n = 13.$$

Для первых вертикальных IP 71 соединений различных классов из таблицы 2 зависимость от энергии НОМО выражается общим уравнением (8) (см. рис. 5).

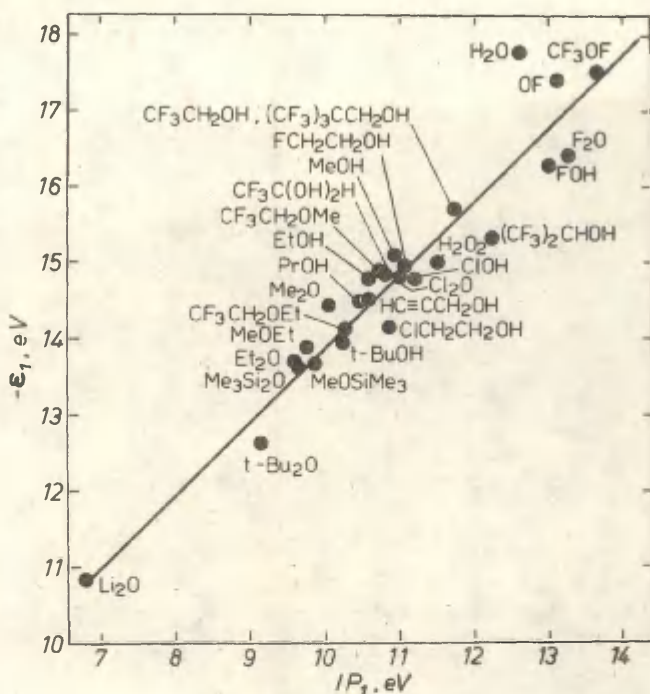


Рис. 2. Сопоставление МО с первыми вертикальными IP для спиртов и эфиров.

$$IP_I = 1.083(0.032) \epsilon_1 - 4.835(0.471) \quad (8)$$

$$r = 0.971, \quad s = 0.47 \text{ эВ}, \quad IP_{\max} = 8.00 \text{ эВ}, \quad s\% = 5.8, \quad n = 71.$$

Включение соединений элементов третьего периода ухудшает заметно статистические показатели:

$$IP_I = 1.009(0.034) \epsilon_1 - 3.564(0.500)$$

$$r = 0.942, \quad s = 0.56 \text{ эВ}, \quad IP_{\max} = 8.00 \text{ эВ}, \quad s\% = 7.0, \quad n = 108.$$

Интересно отметить, что на параллельную прямую

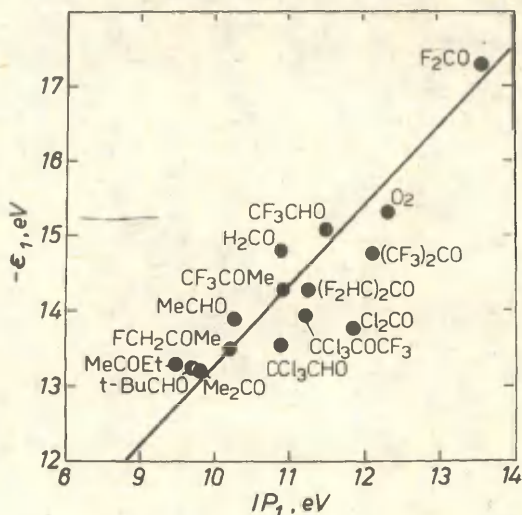


Рис. 3. Сопоставление энергии НОМО с первыми вертикальными IP для альдегидов и кетонов.

$$IP_I = 0.968(0.104)E_1 - 4.800(1.986)$$

$$r = 0.983, \quad s = 0.44 \text{ эВ}, \quad n = 5$$

ложатся точки H_2O , NH_3 , CH_4 , HF и H_2 . В то же время точки, соответствующие гидрадам элементов третьего периода (HCl и PH_3) находятся на общей прямой (8).

Наклоны прямых приближаются к единице (сравни с⁴). На себя обращает, однако, внимание разница в отрезках ординаты, которые существенно отличаются от нуля.

Метод фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) позволяет определить спектр энергии электронов, удаленных квантами света из электронной оболочки молекулы. Естественно сопоставить эти энергии с расчетными значениями энергии занятых МО. Попытки на разных уровнях сопоставить энергии МО,

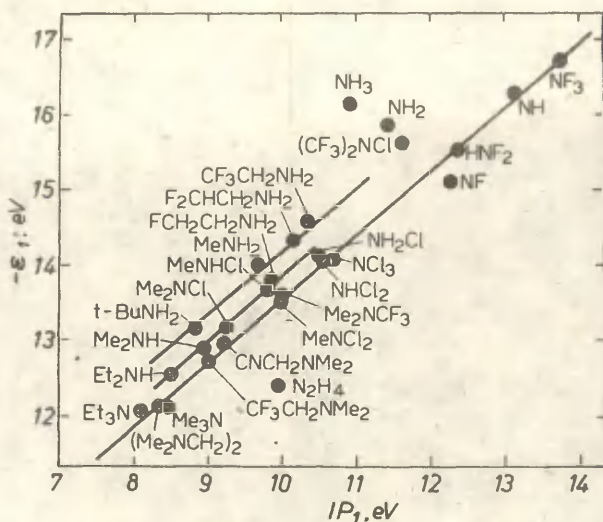


Рис. 4. Сопоставление энергии НОМО с первыми вертикальными IP для анионов.

вычисленные квантовохимическими методами, с энергиями, определенными из ФЭС, продолжают⁷. Такое сопоставление в рамках *ab initio* расчетов оказывается вполне обнадеживающим.⁴ В данной работе мы попытаемся проверить возможности полуэмпирического метода ППД/2 и в этом аспекте.

Понятно, что всякий расчет должен, с точки зрения интерпретации ФЭС, правильно предсказать по крайней мере последовательность линий и расстояния между линиями спектра. К сожалению, известны случаи, в которых расчетные методы ППД/2 МО находятся в последовательности, не совпадающей с расчетной методом *ab initio*⁸. Известно также, что недостатки теоремы Куупманса проявляются особенно заметно в случае энергии внутренних МО. Вычисленный спектр энергии МО молекулы имеет, как правило, изобилие линий по сравнению с экспериментальным ФЭС (только в случае некоторых простых мо-

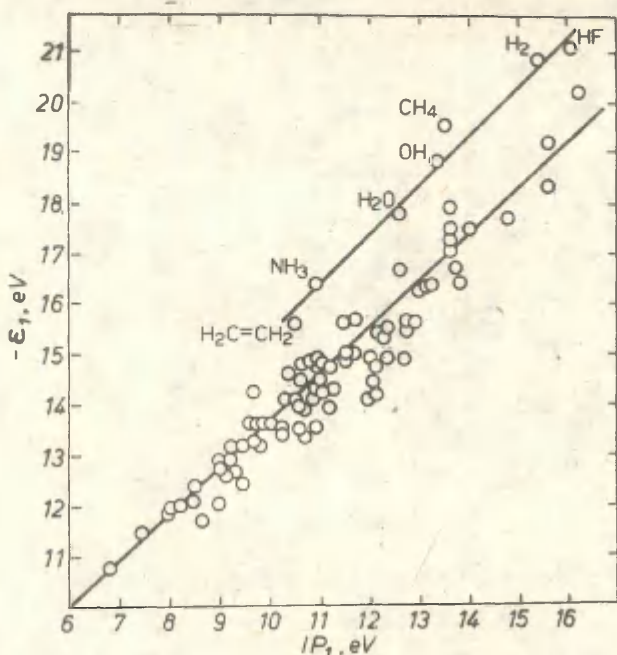


Рис. 5. Сопоставление энергии НОМО с первыми вертикальными IP для различных классов соединений.

лекул положение обратное). Если вычисленные энергии НОМО относительно мало чувствительны к отклонениям принятой геометрии молекулы от оптимальной, то ситуация может коренным образом меняться при описании всего фотоэлектронного спектра. Все сказанное приведёт к тому, что установление общей зависимости между $\Phi\mathcal{E}\mathcal{C}$ и расчетным спектром энергии МО является весьма сложной задачей. Однако, выбирая $\Phi\mathcal{E}\mathcal{C}$ молекул различных классов соединений с наиболее четко разделенными линиями, можно заметить существование общей зависимости между экспериментальными IP и расчетными значениями энергий соответствующих МО (ϵ_{calc}).

Так как метод ПДДП/2 полуэмпирический, к нему можно относиться не как к методу MO , а как к некому алгоритму вычисления IP молекул и формально сопоставлять значения по порядку. При этом надо учитывать, что, как правило, энергии MO по Куупмансу подходят для идентификации только в том случае, если соседние значения ϵ не находятся ближе друг к другу, чем 1 эВ. В случае наличия в расчетных спектрах линий, расположенных настолько близко друг к другу, что их вряд ли удастся разделить в эксперименте, мы вместо них использовали арифметическое среднее значение. В таблице 4 наряду с экспериментальными ФЭС приведены и рассчитанные методом ПДДП/2 энергии последовательных MO . При этом мы ограничивались, как правило, значениями IP , не превышающими ~ 20 эВ. Сложность анализа более глубоких MO резко возрастает.

Статистическая обработка данных была проведена в координатах линейной зависимости (9), аналогично использованной работе⁴.

$$IP_i = \alpha \epsilon_{calc} + \beta, \quad (9)$$

где α и β – постоянные. При такой обработке данных следует ожидать, что выборкам с адекватно сопоставленными экспериментальными и расчетными спектрами будут соответствовать корреляции с наивысшими коэффициентами корреляций и наклонами прямой α , приближающимися к единице. Корреляционный анализ всей совокупности данных для 68 молекул из таблицы 2 согласно уравнению (9) приводит к зависимости (10)

$$IP_i = 0.90(0.01) \epsilon_{calc} - 1.75(0.25) \quad (10)$$

$$r = 0.975, \quad s = 0.53 \text{ эВ}, \quad IP_{i(max)} = 11.7 \text{ эВ},$$

$$s\% = 4.5, \quad n = 192.$$

В среднем учтено 5 первых линий в ФЭС молекулы.

Таблица 3

Результаты статистической обработки ФЭС отдельных молекул с использованием процедуры наименьших квадратов по уравнению (9)^a

№ П	Соединение	α	β	γ^b	s^B	n^r
1.	H ₂ O	0.86(0.104)	-1.32(2.523)	0.986	1.82	4
2.	MeOH	0.65(0.10)	1.89(2.0)	0.964	0.31	5
3.	EtOH	0.77(0.07)	-0.18(1.25)	0.984	0.49	6
4.	EtOH	0.30(0.18)	8.88(3.41)	0.859	1.09	3
5.	ClOH	0.84(0.10)	-0.78(1.77)	0.985	0.43	4
6.	HC CCH ₂ OH	0.85(0.08)	-2.02(1.44)	0.981	0.71	7
7.	CF ₃ CH ₂ OH	1.10(0.10)	-4.96(1.85)	0.984	0.48	6
8.	(CF ₃) ₂ CHOH	1.04(0.05)	-3.68(1.00)	0.996	0.23	5
9.	(CF ₃) ₃ CCH ₂ OH	1.16(0.18)	-5.78(3.17)	0.956	0.72	6
10.	CF ₃ C(OH) ₂ H	1.11(0.12)	-6.10(2.18)	0.982	0.54	5
11.	H ₂ O ₂	0.57(0.08)	3.34(1.44)	0.983	0.60	4
12.	Me ₂ O	0.82(0.14)	-1.17(2.41)	0.960	0.78	5
13.	Et ₂ O	1.02(0.05)	-4.10(0.91)	0.996	0.42	5
14.	t-Bu ₂ O	0.93(0.05)	-2.68(0.74)	0.998	0.07	3
15.	MeOSiMe ₃	0.85(0.14)	-1.90(2.18)	0.975	0.48	4
16.	(Me ₃ Si) ₂ O	1.27(0.39)	-7.05(5.65)	0.919	0.89	4
17.	F ₂ O	0.67(0.05)	2.66(1.12)	0.991	0.43	5
18.	Cl ₂ O	1.04(0.08)	-3.68(1.36)	0.986	0.47	7
19.	CF ₃ OF	1.06(0.15)	-4.39(3.06)	0.961	0.73	6
20.	CF ₃ CH ₂ OMe	0.96(0.05)	-3.98(0.91)	0.999	0.28	7
21.	CF ₃ CH ₂ OEt	1.18(0.11)	-7.30(1.95)	0.977	0.62	7
22.	Me ₂ SO	0.76(0.13)	-0.03(2.18)	0.944	0.88	6
23.	F ₂ SO	0.89(0.06)	-1.90(1.25)	0.987	0.34	7
24.	Cl ₂ SO	0.96(0.10)	-2.36(1.71)	0.967	0.60	8
25.	HCOOH	0.65(0.10)	2.50(1.81)	0.960	0.79	6
26.	MeCOOH	0.70(0.02)	0.94(0.44)	0.998	0.18	6
27.	EtCOOH	0.58(0.04)	3.56(0.68)	0.986	0.37	9
28.	CF ₃ COOH	0.90(0.10)	-1.60(1.93)	0.966	0.72	8
29.	HC(OCH ₂ CF ₃) ₂	1.06(0.06)	-4.17(1.10)	0.992	0.38	7
30.	H ₂ CO	0.56(0.19)	3.63(3.63)	0.903	1.35	4

31. MeCHO	0.69(0.13)	1.71(2.43)	0.937	1.17	6
32. t-BuCHO	6.77(0.08)	0.48(1.38)	0.973	0.57	7
33. CF ₃ CHO	0.98(0.07)	-3.07(1.27)	0.989	0.39	7
34. CCl ₃ CHO	0.73(0.04)	1.30(0.62)	0.991	0.35	10
35. Me ₂ CO	0.87(0.06)	-1.40(1.09)	0.990	0.45	6
36. F ₂ CO	0.81(0.06)	0.16(1.31)	0.985	0.63	8
37. Cl ₂ CO	0.63(0.05)	3.24(0.92)	0.982	0.55	8
38. (CF ₃) ₂ OO	0.91(0.05)	-1.19(0.98)	0.994	0.28	6
39. FCH ₂ COMe	1.14(0.05)	-5.20(0.95)	0.995	0.36	7
40. CF ₃ COMe	0.94(0.07)	-2.15(1.28)	0.987	0.43	7
41. (F ₂ CH) ₂ CO	1.08(0.08)	-4.26(1.57)	0.991	0.50	5
42. CCl ₃ COCF ₃	0.88(0.03)	-1.02(0.57)	0.995	0.27	10
43. CO	0.81(0.08)	0.03(1.59)	0.996	0.38	3
44. NH ₃	1.51(0.13)	-13.41(2.38)	0.996	0.38	3
45. MeNH ₂	0.67(0.13)	1.03(2.41)	0.951	0.98	5
46. Me ₂ NH	0.55(0.09)	3.21(1.61)	0.952	0.81	6
47. Me ₃ N	1.06(0.21)	-4.09(3.31)	0.946	1.02	5
48. F ₂ NH	0.74(0.06)	1.20(1.22)	0.990	0.45	5
49. NF ₃	0.91(0.09)	-1.73(1.79)	0.986	0.41	5
50. CF ₃ CH ₂ NH ₂	1.29(0.12)	-7.92(2.33)	0.977	0.79	7
51. (CF ₃) ₂ NC1	1.38(0.54)	-9.71(8.91)	0.931	0.74	3
52. CNCH ₂ NMe ₂	0.95(0.05)	-2.63(0.88)	0.991	0.48	9
53. ClNH ₂	0.93(0.08)	-1.94(1.36)	0.989	0.48	5
54. Cl ₂ NH	0.94(0.09)	-1.96(1.49)	0.978	0.56	7
55. NCl ₃	0.96(0.08)	-2.31(1.31)	0.986	0.43	6
56. MeNHC1	0.79(6.10)	0.10(1.62)	0.972	0.71	6
57. Me ₂ NCl	0.69(0.11)	1.18(1.90)	0.951	0.81	6
58. MeNCl ₂	0.65(0.06)	2.46(0.97)	0.976	0.48	8
59. HCN	0.76(0.01)	-0.11(0.17)	0.999	0.05	3
60. MeCN	0.56(0.15)	3.54(3.01)	0.932	1.03	4
61. FCN	0.93(0.17)	-2.82(3.81)	0.967	1.31	4
62. ClCN	0.88(0.20)	-1.41(3.76)	0.952	1.07	4
63. FCH ₂ CN	0.45(0.03)	5.81(0.59)	0.992	0.13	5
64. ClCH ₂ CN	0.75(0.22)	1.32(3.30)	0.961	0.30	3
65. Cl ₂ CHCN	0.93(0.04)	-1.05(0.59)	0.998	0.13	5
66. CCl ₃ CN	0.87(0.07)	-0.47(1.19)	0.984	0.49	7
67. CNCH ₂ CN	0.41(0.03)	6.50(0.63)	0.983	0.31	7
68. Me ₂ NCN	0.87(0.08)	-1.53(1.36)	0.977	0.25	8

- а - в скобках указаны погрешности регрессионных коэффициентов;
 б - коэффициент корреляции;
 в - стандартное отклонение;
 г - число точек в выборке.

Результаты отдельных корреляций спектров молекул, входящих в уравнение (10), приведены в таблице 3. При среднем наклоне 0.86 имеются некоторые спектры, для которых наклон явно выпадает из общей закономерности, а стандартное отклонение превышает 1 эВ. Причиной такому явлению может служить (в большинстве карбонильные соединения и нитрилы) использование при расчетах неполностью оптимизированных геометрий для этих соединений.

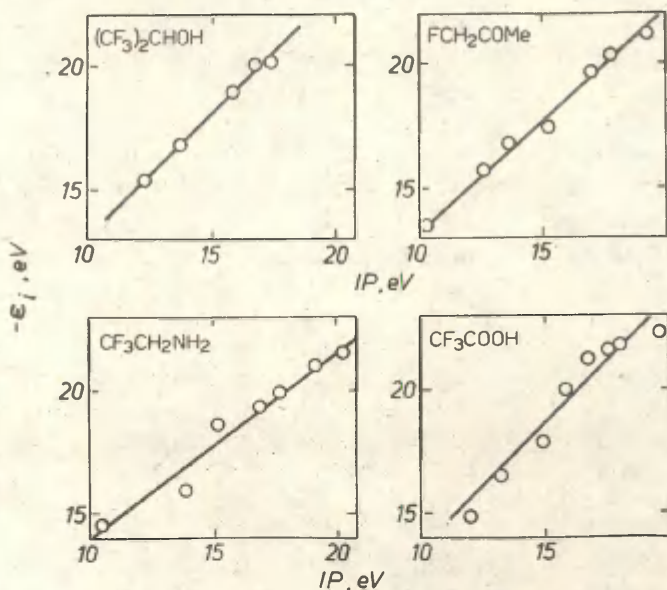


Рис. 6. Типичные зависимости между энергией МО и ЭЭС для некоторых отдельных молекул.

По своим статистическим характеристикам эти корреляции заметно уступают таковым для *av initio* расчетов из работы⁴, хотя, в среднем, линейная зависимость соблюдается довольно аккуратно, что иллюстрируется на некоторых типичных примерах на рис. 6.

В рамках настоящей работы уместно также выяснить характер зависимости между значениями PA и IP молекул в рамках той квантовохимической модели, на которой базируется данный метод расчета. Так как с PA сопоставимы только те величины, которые характеризуют центр протонизации, то теорема Куупманса применялась к энергиям орбиталей, локализованных на центре основности. При определении $\epsilon_{\text{ППДП}}$ для соединений, имеющих несколько равноправных центров ионизации, необходимо учесть расщепление соответствующих орбиталей. В таком случае с PA сопоставлено усредненное значение энергии соответствующих расщепленных орбиталей. Статистическая обработка данных для 110 соединений различной химической природы, зарядности и мультиплетности (кислород- и азотсодержащие, некоторые простые молекулы и др.) приводит к соотношению (II) типа $PA_{\text{ППДП}} = a + b\epsilon_{\text{ППДП}}$.

Обнаружена хорошая линейная зависимость между сродством к протону PA , вычисленная методом $\text{ППДП}/2$ и соответствующей энергией молекулярной орбитали, локализованной на центре основности $\epsilon_{\text{ППДП}}$ для указанных соединений.

$$PA_{\text{ППДП}} = -0.99(0.01)\epsilon_{\text{ППДП}} + 626(3). \quad (\text{II})$$

$$r = 0.993, \quad s = 20 \text{ ккал/моль}, \quad PA_{\text{max}} = 1600 \text{ ккал/моль}, \\ s\% = 1.3, \quad n = 110.$$

Обработка расчетных данных для 13 соединений серы приводит к регрессионному уравнению (I2), которое определяет прямую, параллельную вышерассмотренному и сдвинутую приблизительно на 130 ккал/моль

$$PA_{\text{ППДП}} = 1.04(0.04)\epsilon_{\text{ППДП}} + 496(\text{II}) \quad (\text{I2})$$

Таблица 4

Расчетные значения сродств к протону $\text{PA}_{\text{ППДП}}$ (ккал/моль)
и энергии высших занятых МО $\epsilon_{\text{ППДП}}$ (эВ)^a

	$\text{PA}_{\text{ППДП}}$ $\epsilon_{\text{ППДП}}$			$\text{PA}_{\text{ППДП}}$ $\epsilon_{\text{ППДП}}$	
1. O	173.3	20.35	32. HCNH_2	309.0	13.31
2. OH	219.8	18.83	33. CF_3CONH_2	260.1	16.82
3. MeOH	262.4	15.13	34. $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO}$	334.3	12.94
4. EtOH	271.8	14.80	35. HCOOH	297.3	14.88
5. LiOH	384.4	12.40	36. CF_3COOH	305.7	14.93
6. NaOH	409.4	10.54	37. FCH_2COOH	300.8	14.46
7. FCH_2OH	242.1	15.35	38. HCOOMe	316.3	14.52
8. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	245.4	16.11	39. CF_3COOEt	296.9	14.20
9. $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$	252.9	16.48	40. $\text{HCOOCH}_2\text{CF}_3$	291.5	15.01
10. $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	259.6	14.96	41. NCCOOEt	280.4	14.45
11. $\text{F}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	247.6	15.99	42. N	236.1	16.91
12. CF_3OH	228.1	18.33	43. NH	225.2	16.32
13. Me_2O	265.2	14.44	44. NH_2	278.7	15.85
14. $\text{CF}_3\text{OH}_2\text{OMe}$	284.7	15.18	45. MeNH_2	308.7	14.26
15. MeOSiMe_3	276.9	14.69	46. CF_3NH_2	277.4	16.59
16. $(\text{CF}_3)_2\text{O}$	217.8	18.80	47. MeCNH_2	295.8	13.87
17. Me_3NO	353.7	11.01	48. $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	322.7	13.62
18. F_3NO	287.1	15.57	49. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	306.9	14.59
19. H_2SO_4	244.2	15.95	50. Me_3N	315.0	12.11
20. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	307.8	15.35	51. $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$	344.5	12.14
21. FSO_3H	301.4	15.84	52. $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NMe}_2$	330.4	12.27
22. HClO_4	234.9	18.08	53. Me_2MCF_3	292.2	13.62
23. O_2	182.8	20.35 ^b	54. NF_3	201.7	16.72
24. H_2CO	245.3	14.82	55. $(\text{CF}_3)_3\text{N}$	238.8	17.52
25. MeCHO	302.6	13.70	56. $\text{Me}_2\text{NOH}_2\text{CH}$	316.3	13.13
26. CF_3CHO	255.4	15.09	57. N_2H_4	271.7	14.19
27. Me_2CO	321.0	13.25	58. N_2	231.6	18.51
28. F_2CO	246.9	17.28	59. CN	263.4	15.94
29. $(\text{FCH}_2)_2\text{CO}$	298.8	13.82	60. MeCN	305.2	15.85
30. $(\text{F}_2\text{HC})_2\text{CO}$	261.4	14.27	61. ClCN	290.2	14.98
31. FCH_2COMe	312.5	13.49	62. CF_3CN	273.0	17.35

63. ClCH_2CH	285.7	14.55	87. $(\text{OF}_3)_2\text{CHO}^-$	512.8	4.68
64. Cl_2CHCN	302.3	14.19	88. $(\text{CF}_3)_3\text{CCN}_2\text{O}^-$	523.3	4.48
65. CCl_3CN	298.0	14.26	89. $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{O}^-$	510.5	4.97
66. FCH_2CN	303.1	15.85	90. $(\text{CF}_3)_3\text{CO}^-$	510.0	5.19
67. H_2NCN	298.5	14.10	91. ClO_4^-	437.5	9.15 ^б
68. Me_2NCN	309.4	13.20	92. $(\text{CF}_3)_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O}^- \\ \text{O}^- \end{smallmatrix}$	678.2	-2.39
69. MeSCN	304.4	14.40	93. HOO^-	580.2	2.02 ^б
70. H_2O	249.3	17.80	94. FCH_2COO^-	510.0	3.58
71. HN_2	300.8	16.14	95. $(\text{CF}_3)_3\text{CCOO}^-$	471.1	5.26
72. OH^-	607.0	0.02	96. $(\text{CF}_3)_2\text{CHCOO}^-$	480.9	4.68
73. OF^-	577.2	1.02	97. MeNH^-	596.9	0.99
74. ClO^-	529.0	4.43 ^б	98. CF_3NH^-	555.1	3.55
75. MeO^-	569.0	-1.96	99. $(\text{OF}_3)_2\text{N}^-$	492.0	5.90
76. CF_3O^-	516.8	4.93	100. N^{3-}	1603.2	-40.91
77. HOCH_2O^-	560.5	2.26	101. CF_3CH_2^-	580.8	2.30
78. HBO_2^-	472.6	6.76	102. $(\text{CF}_3)_3\text{C}^-$	498.3	6.83
79. SO_4^{2-}	665.0	-1.86	103. CN^-	593.0	2.59
80. CF_3SO_3^-	457.7	7.07	104. HOCH_2^-	583.9	1.04
81. FSO_3^-	480.4	6.32	105. O_2^{2-}	925.7	-13.05 ^б
82. NO_2^-	490.4	5.64 ^б	106. $-\text{OCH}_2\text{O}^-$	763.6	-6.55 ^б
83. NO_3^-	450.2	6.50	107. HOCH_2^-	38.5	26.43
84. FCH_2O^-	548.1	2.64	108. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2^+$	115.2	22.09
85. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	534.4	3.53	109. $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	230.0	17.68
86. $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	535.5	4.07	110. Пиридин	218.3	13.05

а - значения РА взяты из работы², $\varepsilon_{\text{ППДП}}$ вычислены в этой работе;

б - арифметическое среднее значение энергии MO , локализованных на центре протонизации.

$r = 0.992$, $v = 20$ ккал/моль, $\text{РА}_{\text{max}} = 465$ ккал/моль,

$\sigma^* = 4.3$, $n = 13$.

На указанные прямые в пределах наблюдаемой неопределенности попадают и точки, соответствующие частицам различной зарядности (O_2^{2-} , N^{3-} , HOCH_2^+ и др.) и мультиплетности (радикалы, некоторые атомы и др.). В то же время, из общей

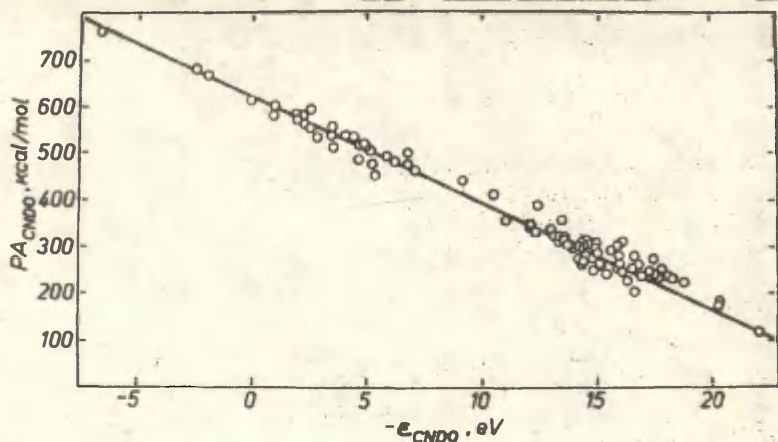


Рис. 7. Зависимость, вычисленных методом ППД/2, сродств к протону от энергии МО, локализованной на центре протонизации.

зависимости выпадают, повидимому, соединения, в которых к центру основности непосредственно присоединен фтор (OF , FON , F_2O , FSH , F_2S).

Таким образом, при условии включения оснований различной химической природы и зарядного типа, вычисления в рамках ППД/2 предсказывают общую линейную зависимость между значениями PA и IP с наклоном -1 . Из термодинамических соображений для основания B указанные величины связаны соотношением (I3)¹⁰

$$\text{PA}(\text{B}) = -\text{IP}(\text{B}) + \text{HA}(\text{B}^+) + \text{IP}(\text{H}^+), \quad (\text{I3})$$

где $\text{IP}(\text{H}^+) = 13.598$ эВ и $\text{HA}(\text{B}^+)$ сродство к водороду. Из уравнения (I3) следует, что линейная зависимость между величинами PA и IP может наблюдаться в случае постоянства HA (наклон равен -1) или при соблюдении линейной зависимости HA от IP (наклон, отличающийся от -1). Как показано ранее при анализе экспериментальных¹⁰ и рассчитанных на

уровне av initio^* данных также наблюдается "общая", скорее всего ложная^х, линейность с близкой к единице наклоном между R_A и I_P для соединений различной химической природы, зарядности и мультиплетности, так и более частичные взаимосвязи со средним наклоном -0.65 ± 0.15 в пределах отдельных классов соединений. Вполне аналогичная ситуация характерна для расчетов на уровне ППДП/2. В пределах отдельных классов соединений уравнение (II) расщепляется на несколько статистически различных зависимостей, наклоны которых заметно отличаются от -1 . Так для спиртов, простых эфиров и ДМСО соблюдается зависимость (I4), а для II аминов зависимость (I5).

$$R_{A_{\text{ППДП}}} = -0.52(0.06)S_{\text{ППДП}} + 446(20) \quad (I4)$$

$$r = 0.925, \quad s = 9.9 \text{ ккал/моль}, \quad s\% = 10.2, \quad n = 16$$

$$R_{A_{\text{ППДП}}} = -0.71(0.07)S_{\text{ППДП}} + 537(26) \quad (I5)$$

$$r = 0.949, \quad s = 9.5 \text{ ккал/моль}, \quad s\% = 9.0, \quad n = 11.$$

Таким образом можно заключить, что расчет в приближении ППДП/2 описывает экспериментально наблюдаемую зависимость между средством к протону и потенциалом ионизации в общем адекватно.

* Одной из косвенных причин соблюдения таких зависимостей является отсутствие единой и общей для соединений различного типа зарядности и мультиплетности шкалы R_A , которая складывалась бы исходя из результатов прямых равновесных экспериментов. Совмещение отдельных отрезков равновесных шкал R_A для соединений различной зарядности в одно единое осуществляется посредством использования некоторых реперных R_A значений (NH_3 , F^- , Cl^- и т.д.), которые получены из термохимических расчетов с использованием величин (напр., средство к электрону), сравнение с которыми и используется для проверки уравнений типа (II) для соединений различного зарядного типа.

Литература.

1. J.A.Pople, D.L.Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, Mc Grow-Hill Book Co., 1970.
2. И.А.Коппель, У.Х.Мельдер, *Реакц.способн.орг.соед.*, 18, 43(1981).
3. И.А.Коппель, М.Б.Комизароу, *Реакц.способн.орг.соед.*, 17, 498(1980).
4. И.А.Коппель, У.Х.Мельдер, М.Б.Комизароу, *Реакц.способн. орг.соед.*, 18, 21 (1981).
5. Т.Коорманс, *Physica*, 1, 104 (1933).
6. J.L.Franklin, J.G.Dillard, H.M.Rosenstock, J.T.Herron, K.Draxe, F.H.Field, *Ionization Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formations of Gaseous Positive Ions*, NSRDS-NBS, 26, U.S.Government Printing Office, Washington, D.C., 1969.
7. А.Бейкер, Д.Беттеридж, *Фотоэлектронная спектроскопия*, Мир, Москва, 1975.
8. F.Baybutt, M.F. Guest, I.H. Hillier, *Mol. Phys.*, 25, 1025 (1973).
9. a) W.G.Richards, *Int. J.Mass Sp. Ion Phys.*, 2, 419 (1969); b) D.O.Calabro, D.L.Lichtenberger, *Inorg. Chem.*, 19, 1732(1980); T.Minato and D.F.Chong, *Chem. Phys. Lett.*, 72, 252(1980).
10. И.А.Коппель, У.Х.Мельдер, Р.И.Пиквер, *Реакц.способн. орг.соед.*, 17, 460(1980).
11. D.W.Turner, C.Baker, A.D.Baker, C.R.Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London, 1970.
12. M.B.Robin, N.A.Kuebler, *J.Electron Spectrosc. and Relat. Phenomena*, (1972).
13. J.B.Peel, G.P.Willett, *Austr. J. Chem.*, 28, 2357(1975).
14. J.Berkowitz, J.L.Dehmer, E.H.Appelman, *Chem. Phys.Lett.*, 19, 334(1973).
15. D.Colbuerne, D.C.Frost, C.A.Mc.Dowell, N.P.C. Westwood, *J.Chem. Phys.*, 68, 3574(1978).

16. Данная работа; экспериментальные подробности и полные ЭЭС будут опубликованы отдельно.
17. B.S.Brown, Can. J. Chem., 53, 3439(1975).
18. S.Cradock, R.A.Whiteford, Farad. Trans. II, 68, 281 (1972).
19. M.J.Al-Joboury, D.W.Turner, J. Chem. Soc., 4434(1964).
20. C.R.Brundle, M.B.Robin, N.A.Kuebler, H.Basch, J.Am. Chem. Soc., 94, 1451(1972).
21. A.B.Cornford, D.C.Frost, F.G.Herring, C.A.Mc Dowell, J.Chem. Phys., 55, 2820(1971).
22. H.Bock, B. Solouki, Angew, Chem. 84, 436(1972).
23. H.Bock, M.Solouki, Chem. Ber., 107, 2299(1974).
24. R.K.Thomas, Proc. R.Soc., A331, 249(1972).
25. D.A.Sweigart, D.W.Turner, J.Am. Chem. Soc., 94, 5592 (1972).
26. K.Kimura, S.Katsumata, T.Yamazaki, H.Wakabayashi, J.Electron Spectrosc. and Relat.Phenomena,6,41(1975).
27. W.C.Tam, D.Yee, C.E.Brion, J.Electron Spectrosc. and Relat. Phenomena, 4, 77(1974).
28. D.Chadwick, Can. J. Chem., 50, 737(1972).
29. J.W.Rabalais, L.Karlsson, L.O.Werme, J. Chem. Phys., 58, 3370(1973).
30. S.Katsumata, T.Iwai, K.Kimura, Bull. Chem. Soc. Jap., 46, 3391(1973).
31. В.И.Вовна, Ф.И.Вилесов, Опт. и спектр, 36, 436(1974).
32. D.R.Lloyd, N.Lynaugh, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 68, 947(1972).
33. D.Colbourne, D.C.Frost, C.A.Mc Dowell, Chem. Phys. Lett., 72, 247(1980).
34. P.J.Bassett, D.R.Lloyd, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 248(1972).
35. B.T.Wilkins, D.Phil. Thesis, Uni. of Sussex, 1973.
36. D.Colbourne, D.C.Frost, C.A.Mc Dowell, N.P.C.Westwood, J. Chem. Phys., 69, 1078(1978).
37. C.Baker, D.W.Turner, Proc. R. Soc., A308, 19(1968).

38. D.C.Frost, F.G.Herring, C.A.Mc Dowell, Chem. Phys. Lett., 4, 533(1970).
39. G.Bieri, Chem. Phys. Lett, 46, 107(1977).
40. B.Heilbronner, V.Hornung, K.A.Muszkat, Helv. Chim. Acta, 53, 347(1970).
41. R.F.Lake, H.Thompson, Proc. R. Soc., A317, 187(1970).
42. H.Stafast, H.Bock, Z.Naturforsch., B28, 746(1973).
43. H.Stafast, H.Bock, Chem. Ber., 107, 1882(1974).

СВЯЗЬ СТРОЕНИЯ С РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ.

1. К ПРОБЛЕМЕ СТЕРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

В.И. Галкин, Р.А. Черкасов

Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова -
Ленина, химический факультет, Казань

Поступило 23.06.1981 г.

На основе кинетической теории активных столкновений предложена стерическая модель, позволяющая рассчитывать стерический эффект заместителей, исходя из их строения и конформации. Предложена расчетная шкала стерических постоянных и сопоставлена с имеющимися стерическими шкалами. Показано, что предлагаемая модель с высокой степенью точности описывает стерические взаимодействия и оказывается эффективной при анализе таких вопросов, как разделение стерического и электронного эффектов, принцип изостерности, зависимость стерического эффекта от конформации заместителя и других вопросов, примыкающих к проблеме стерического эффекта.

Связь строения органических соединений с их реакционной способностью представляет собой одну из фундаментальных проблем современной химии. В настоящее время суммарное взаимодействие заместителя с реакционным центром принято подразделять на индукционную, резонансную и стерическую составляющие, причем последняя по своей сути должна быть в наибольшей степени связана с пространственным строением молекул. Попытки количественного вычленения стерического эффекта из суммарного взаимодействия имеют давнюю историю и связаны, в основном, с работами Тафта, Хенкока, Пальма и Чартона, введших соответствующие шкалы стерических постоянных: E_s , E_s^C , E_s^O и V . Нет необходимости останавливаться на подробной характеристике этих шкал - она дана, например, в книге Пальма¹ - следует лишь отметить, что все они получены в рамках принципа ЛСЭ, их приме-

нение в корреляционном анализе часто бывает плодотворным, хотя и имеет ряд ограничений. Последние связаны как с трудностью и ненадежностью оценки именно стерической составляющей при формальном выделении разных типов несвязанных взаимодействий¹, так и с теми ограничениями, которые накладывают стандартные реакционные серии, используемые для вывода констант. Например, в шкале E_s (и производных от нее E_s^C и E_s^O) стандартная серия – гидролиз сложных эфиров – не позволяет определять стерические константы гетероатомных заместителей типа OR, SR, NR₂ и т.д. Используемый в этих случаях принцип изостерности оказывается эффективным лишь в узких рядах однотипных заместителей и не компенсирует указанного недостатка.

Между тем, накопившийся к настоящему времени экспериментальный материал свидетельствует о том, что роль стерического эффекта в реакционной способности гораздо более существенна, чем это предполагалось ранее. Достаточно отметить лишь такие примеры, как обнаружение значительного стерического эффекта у атома фосфора², т.е. там, где раньше им вовсе пренебрегали, или установившееся в последнее время в литературе мнение³, что алкильные заместители вообще не обладают никакими другими эффектами кроме стерического. Это не говоря уже о десятках работ с чисто качественной ссылкой на значительные стерические взаимодействия.

В то же время, несмотря на ясное осознание значимости стерического эффекта и его, казалось бы, очевидную связь с пространственным строением молекул, до сих пор, как отмечает Палм¹, отсутствует удовлетворительная физическая модель стерических взаимодействий, хотя попытки понять природу стерических констант делались – и не безуспешно – многими авторами. Наиболее строгий подход к определению энергетической составляющей стерических взаимодействий был в общем виде сформулирован Беккером⁴, однако из-за наличия трудно определяемых параметров использование предложенного им метода на практике в настоящее время весьма затруднительно. Следует, правда, отметить работу Боле⁵, по разработке оптимизационных программ на основе подхода Беккера, в которой при определенных допущениях было достигнуто удовлетворительное описание сте-

рических эффектов алкилов. Однако и эта модификация едва ли будет иметь в ближайшее время практический успех. Большинство остальных исследований в этом направлении (см. например^{6, 12, 14}), среди которых следует выделить безусловно интересную топологическую модель Дюбуа и сотрудников, ограничивается выявлением формальных закономерностей для узких рядов одностипных – в основном, алкильных заместителей. Наиболее простым и рациональным на сегодняшний день, видимо, надо признать подход Чертон⁷, сведшего стерический эффект заместителей к их Ван-дер-Ваальсовым радиусам. Однако и этот подход обладает предсказательной силой лишь для довольно ограниченного числа одноатомных заместителей и заместителей с шаровой симметрией типа A_3B , для которых возможно более или менее однозначное определение значений r_v . Величины стерических констант для остальных заместителей приходится вычислять из установочных реакционных серий¹.

Мы предприняли попытку создания достаточно простой стерической модели, которая позволяет рассчитывать стерический эффект любого заместителя у любого реакционного центра, исходя лишь из его строения и конформации.

Модель фронтального стерического эффекта

В основе предлагаемой нами модели лежит представление о простом механическом экранировании реакционного центра заместителем, т.е. о фронтальном характере стерического эффекта. Рассмотрим гипотетический реакционный центр X , не имеющий никаких заместителей, который подвергается атаке молекулами второго реагента (рис. 1а). Естественно, что при отсутствии заместителей все радиально атакующие молекулы достигнут реакционного центра. По теории столкновений скорость реакции будет пропорциональна частоте двойных соударений:

$$k_0 = Z e^{-E/RT} \quad (1),$$

где Z – частота двойных соударений и E – энергия активации. Введем к реакционному центру заместитель R_X (рис. 1б). Теперь уже не все атакующие частицы достигнут реакционного центра, так как часть их будет отражаться заместителем. Очевидно, что эта часть будет пропорциональна той площади, ко-

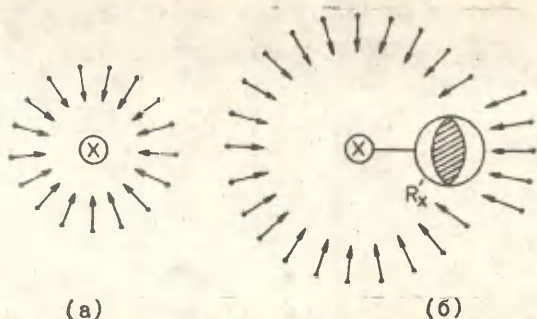


Рис. 1. К модели стерического эффекта: а) атака на незамещенный реакционный центр, б) атака на реакционный центр, имеющий заместитель.

тору занимает заместитель R_X на сфере, отделяющей его от реакционного центра. Пусть r - радиус заместителя, а R - радиус сферы, т.е. расстояние от заместителя до реакционного центра. Если за единицу времени реакционный центр атакуют Z частиц, то статистически на единицу площади сферы будет приходиться $Z/4\pi R^2$ частиц, а число отраженных частиц Q будет соответственно равно:

$$Q = \frac{Z}{4\pi R^2} \cdot 4\pi r^2 = Z \frac{r^2}{R^2}$$

Тогда число частиц, достигающих реакционного центра, составит $Z - Q = (1 - \frac{r^2}{R^2}) Z$, и константа скорости реакции будет равна:

$$k_R = (1 - \frac{r^2}{R^2}) Z e^{-E/RT} \quad (2)$$

В многоатомном заместителе каждый атом можно рассматривать в качестве независимого экранирующего звена (т.е. в рамках данной модели в качестве независимого заместителя), и тогда выражение для константы скорости будет иметь вид:

$$k_R = (1 - \sum \frac{r^2}{R^2}) Z e^{-E/RT} \quad (3),$$

где r - радиус каждого конкретного атома в многоатомном заместителе, а R - расстояние от этого атома до реакционного центра. По причинам, описанным ниже, в качестве r целесообразно выбрать атомные радиусы.

Параметр $(1 - \sum \frac{r^2}{R^2})$ в уравнении (3) имеет смысл так называемого "стерического" или "вероятностного" множителя P из

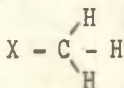
теории активных столкновений, где константа скорости бимолекулярной реакции, как известно⁸, равна:

$$k = pZ e^{-E/RT} \quad (4)$$

Причем сама теория столкновений не дает ни четкой интерпретации, ни методов расчета фактора P , а принимает его лишь как меру расхождения экспериментальной и теоретически вычисленной констант скорости, качественно связывая с необходимостью определенной ориентации сталкивающихся молекул^{8,9}. В свете обсуждаемой модели под этой ориентацией надо понимать такое взаимное сближение частиц, чтобы реакционный центр одной столкнулся с реакционным центром другой, т.е. попал бы в свободное от экранирования заместителями пространство. Обсуждаемый фактор P в рамках данной модели действительно является вероятностным, так как уравнение (3) так же просто можно получить и с позиций теории вероятностей. Поскольку вероятность достижения радиально атакующей частицей незамещенного реакционного центра равна единице, то нетрудно показать, что при введении заместителя эта вероятность как раз составит $(1 - \sum \frac{r_i^2}{R^2})$. Анализируя этот параметр, легко заметить, что он будет тем меньше (а стерический эффект тем больше), чем больше размер заместителя и чем ближе он к реакционному центру. Если $\sum \frac{r_i^2}{R^2} = 1$, что соответствует полному экранированию реакционного центра, то $k_R = 0$ и реакция не пойдет вовсе. Таким образом, полученный параметр $(1 - \sum \frac{r_i^2}{R^2})$ имеет четкий физический смысл и является мерой пространства вокруг реакционного центра, свободного от экранирования заместителями.

Рассмотрим отношение констант скорости реакций замещенного и незамещенного соединений, описываемых соответственно уравнениями (3) и (1). Для простоты рассуждений допустим пока, что замещение не сказывается существенно на энергии активации. Тогда $k_R/k_0 = (1 - \sum \frac{r_i^2}{R^2})$, а логарифм этого отношения будет являться мерой изменения свободной энергии активации при введении заместителя. Но $\lg(k_R/k_0)$ в реакционной серии со стерическим контролем равен (если это стандартная серия) или, во всяком случае пропорционален стерической постоянной E_s (E_s^0). Таким образом, при условии корректности предлагаемой модели должна наблюдаться хорошая линейность в

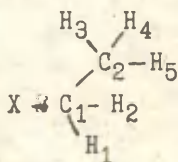
координатах $\lg (1 - \sum \frac{r^2}{4R^2}) - E(E^0)$. Мы рассчитали величины $\sum \frac{r^2}{4R^2}$ для достаточно широкого набора заместителей, исходя из стандартной серии – гидролиза сложных эфиров $R-C(O)OC_2H_5$, где реакционным центром X является карбоксильный атом углерода. В основу расчета были положены атомные радиусы (r), стандартные длины связей и валентные углы. Для простоты и единообразия длину связи можно без большой погрешности оценить через сумму ковалентных радиусов составляющих ее элементов, что особенно удобно для гетероатомных заместителей, где точные значения длин связей не всегда известны. Проиллюстрируем принцип вычисления величин $\sum \frac{r^2}{4R^2}$ на нескольких примерах: метильная группа:



расстояние X – C = 1.54 Å; расстояние X – H вычисляется из значений длин связей C–C (1.54 Å), C–H (1.07 Å), валентного угла 109° и составляет 2.0 Å. Атомные радиусы углерода и водорода соответственно равны 0.77 и 0.46 Å¹⁰. Отсюда

$$\sum \frac{r^2}{4R^2} = \frac{0.77^2}{4 \cdot 1.54^2} + 3 \frac{0.46^2}{4 \cdot 2.0^2} = 0.102$$

этильная группа :



$$R_{X-C_1} = 1.54 \text{ Å}, \quad R_{X-C_2} = 2.5 \text{ Å},$$

$$R_{X-H_{1,2}} = 2.0 \text{ Å}, \quad R_{X-H_{3-5}} \text{ составляет в среднем } 3.0 \text{ Å}. \quad \sum \frac{r^2}{4R^2} = 0.130$$

и так далее.

Во всех случаях выбирались наименее заслоненные трансoid-ные конформации. Расстояние до атомов водорода концевых метильных групп усреднялось. Ошибка в определении $\sum \frac{r^2}{4R^2}$, возникающая в результате принятых допущений, не превышает ± 0.003 . Величины $\sum \frac{r^2}{4R^2}$, рассчитанные таким образом для различных заместителей, представлены в табл.1. Для корректности к этим величинам следует прибавить вклад, вносимый не варьируемыми в пределах реакционной серии заместителями – карбоксильным кислородом и этоксильной группой, – который в сумме составля-

Таблица 1. Стерические параметры заместителей
у атома углерода

№	Заместитель	$\sum \frac{r^2}{4R^2}$	$-E_s^a$	$-E_s^{0a}$	$-R_s$
1.	H	0.046	-1.24	-0.25	0.62
2.	CH ₃	0.102	0	0	1.40
3.	C ₂ H ₅	0.130	0.07	0.27	1.82
4.	C ₃ H ₇	0.143	0.36	0.56	2.01
5.	C ₄ H ₉	0.152	0.39	0.59	2.15
6.	C ₅ H ₁₁	0.157	0.40	0.60	2.23
7.	(CH ₃) ₂ CH	0.158	0.47	0.85	2.24
8.	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	0.166	0.93	1.13	2.36
9.	C ₂ H ₅ (CH ₃)CHCH ₂	0.175	0.97	1.17	2.51
10.	C ₂ H ₅ (CH ₃)CH	0.178	1.13	1.53	2.55
11.	(CH ₃) ₃ C	0.193	1.54	2.14	2.79
12.	(CH ₃) ₃ CCH ₂	0.189	1.74	1.94	2.73
13.	(CH ₃) ₃ CCH ₂ (CH ₃)CH	0.213	1.85	2.25	3.13
14.	(C ₂ H ₅) ₂ CH	0.215	1.98	2.38	3.15
15.	(C ₃ H ₇) ₂ CH	0.223	2.11	2.51	3.29
16.	(CH ₃) ₃ CCH ₂ (CH ₃) ₂ C	0.248	2.57	3.17	3.71
17.	(CH ₃) ₃ C(CH ₃)CH	0.269	3.33	3.73	4.08
18.	(C ₂ H ₅) ₃ C	0.287	3.80	4.40	4.40
19.	(CH ₃) ₃ C(CH ₃) ₂ C	0.297	3.90	4.50	4.59
20.	CH ₂ Cl	0.123	0.24	0.57	1.71
21.	CH ₂ Br	0.133	0.27	0.60	1.86
22.	CH ₂ I	0.141	0.37	0.70	1.98
23.	CHClCH ₃	0.151	0.86	1.19	2.13

№	Заместитель	$\sum \frac{r^2}{4R^2}$	$-E_s^a$	$-E_s^{0a}$	$-R_s$
24.	CHBrCH_3	0.161	1.00	1.33	2.28
25.	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	0.160	0.90	1.10	2.27
26.	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	0.168	1.12	1.32	2.40
27.	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	0.178	1.00	1.20	2.55
28.	CH_2OH	0.119	0.07	0.40	1.65
29.	$\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	0.147	0.31	0.64	2.07
30.	$\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$	0.160	0.69	1.02	2.27
31.	$\text{CH}(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_7$	0.169	0.68	1.01	2.41
32.	$\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	0.175	1.32	1.65	2.51
33.	O_6H_5	0.145	0.20	-0.25	2.04
34.	F	0.051	-	-	0.68
35.	Cl	0.079	-	-	1.07
36.	Br	0.089	-	-	1.22
37.	I	0.100	-	-	1.37
38.	CH_2F	0.111	0.24	0.57	1.53
39.	CHCl_2	0.143	1.54	2.20	2.01
40.	CCl_3	0.163	2.06	3.05	2.32
41.	CH_2CN	0.128	1.21	1.41	1.79
42.	$\text{o-F-C}_6\text{H}_4$	0.152	-	-	2.13
43.	$\text{o-Cl-C}_6\text{H}_4$	0.163	-	-	2.31
44.	$\text{o-Br-C}_6\text{H}_4$	0.169	-	-	2.40
45.	$\text{o-I-C}_6\text{H}_4$	0.177	-	-	2.52
46.	$\text{o-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	0.171	-	-	2.43

^a Стерические константы E_s и E_s^0 взяты из работ^{1, 11, 12}

ет 0.199. Таким образом, со шкалой $E_s(E_s^0)$ правильное сопостав-
лять не $\lg(1 - \sum \frac{r^2}{4R^2})$, а $\lg(1 - \sum \frac{r^2}{4R^2} - 0.199) = \lg(0.801 -$
 $-\sum \frac{r^2}{4R^2})$.

Мы сопоставили полученные величины $\lg(0.801 - \sum \frac{r^2}{4R^2})$ со
шкалами E_s и E_s^0 в первую очередь для алкильных заместителей,
которые не склонны к сильным электронным взаимодействиям,
вследствие чего их стерические константы представляются наи-
более надежными. Как видно из рис. 2 и 3, для углеводородных
заместителей во всем диапазоне шкал E_s и E_s^0 наблюдается дос-
таточно строгая линейность с рассчитанным нами параметром
 $\lg(0.801 - \sum \frac{r^2}{4R^2})$. Это выражается в выполнении превосходных
корреляционных зависимостей:

$$\lg(0.801 - \sum \frac{r^2}{4R^2}) = (-0.1684 \pm 0.0020) + (0.0325 \pm 0.0011)E_s \quad (5)^*$$

$$n = 19, r = 0.9913, s = 0.0060$$

$$\lg(0.801 - \sum \frac{r^2}{4R^2}) = (-0.1649 \pm 0.0021) + (0.0287 \pm 0.0009)E_s^0 \quad (6)^{**}$$

$$n = 18, r = 0.9920, s = 0.0052$$

Хорошее качество имеет и корреляция с ν -шкалой Чартона:

$$\lg(0.801 - \sum \frac{r^2}{4R^2}) = (0.1331 \pm 0.0037) - (0.0674 \pm 0.0027)\nu \quad (7)^{***}$$

$$n = 16, r = 0.9889, s = 0.0074$$

Высокий коэффициент корреляции в уравнениях (5)–(7) свиде-
тельствует о достаточно корректном описании стерического эф-
фекта в рамках предлагаемой модели и позволяет до определен-
ной степени прояснить природу стерических констант. Что каса-
ется самих шкал E_s и E_s^0 , то различие между ними сводится в
основном, как отмечает Пальм¹, к относительному значению сте-
рической постоянной для атома водорода. Это видно и из рис.
2 и 3. Если в корреляции $\lg(0.801 - \sum \frac{r^2}{4R^2}) - E_s$ точка, отве-
чающая атому водорода, хорошо ложится на общую зависимость,
то его E_s^0 константа с позиций данной модели представляется
явно завышенной.

При анализе уравнений (5) и (6) обращает на себя внимание
относительно низкое значение параметра δ (~ 0.03), которому,

*В корреляцию включались точки №№ 1–19 из табл. 1.

** В корреляцию включались точки №№ 2–19 из табл. 1.

*** В корреляцию включались точки №№ 1–14, 16, 19 из табл. 1.

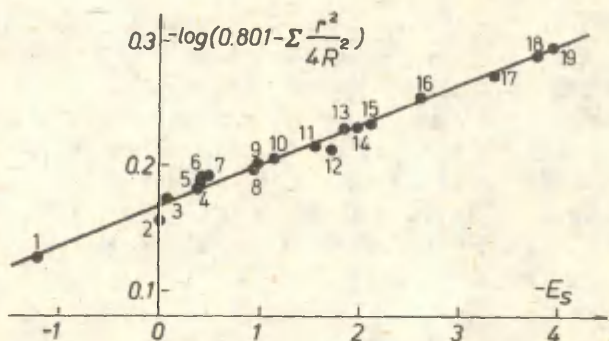


Рис.2. Зависимость между параметром $lg(0.801 - \sum \frac{r^2}{4R^2})$ и стерическими константами E_S (нумерация точек соответствует табл.1).

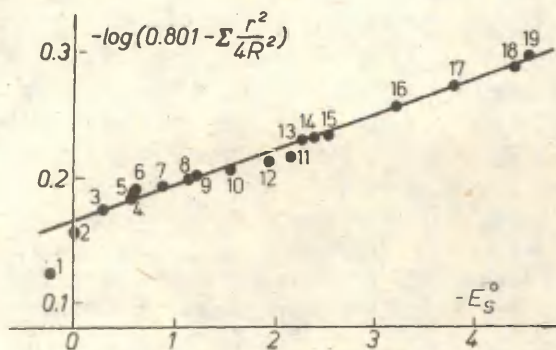


Рис.3. Зависимость между параметром $lg(0.801 - \sum \frac{r^2}{4R^2})$ и стерическими константами E_S° (нумерация точек соответствует табл.1).

однако, можно дать достаточно простое объяснение. Во-первых, для упрощения модели мы пренебрегли размером атакующей частицы, т.е. практически приняли в качестве атакующей частицы протон. Поскольку в пределах реакционной серии атакующая частица остается той же самой, такое пренебрежение ее размером, по-видимому, можно допустить. Однако, оно несколько занижает значение параметра δ , так как частица большего, чем протон, размера естественно будет и более чувствительной к стерическому эффекту заместителей. Вторым и более существенным фактором, занижающим значение δ , является принятое нами выше допущение, что введение заместителя не сказывается на энергии активации реакции. Строго говоря, это не так. В общем случае из уравнений (1) и (3) следует, что:

$$\lg(k_R/k_0) = \lg(1 - \sum f_{R^2}^2) + \frac{1}{2.3RT} \Delta E \quad (8), \text{ где } \Delta E = E_0 - E_R.$$

В то же время известно, что в пределах реакционной серии должно наблюдаться линейное соотношение между энергией активации E и $\lg PZ$ (изокINETическая зависимость в теории столкновений). Отсюда с необходимостью следует, что параметр ΔE в уравнении (8) должен быть линейно связан с $\lg(1 - \sum f_{R^2}^2)$. Допустим, $\Delta E = \alpha \lg(1 - \sum f_{R^2}^2)$. Тогда получим:

$$\lg(k_R/k_0) = \left(\frac{\alpha}{2.3RT} + 1\right) \lg(1 - \sum f_{R^2}^2) = A \lg(1 - \sum f_{R^2}^2) \quad (9),$$

где A - константа, имеющая произвольное, но постоянное в пределах реакционной серии значение. Пренебрегая изменением в энергии активации, мы фактически полагаем $A = 1$. Очевидно, что это не сказывается ни на точности проводимых расчетов, ни на корректности последующих выводов, хотя истинное значение параметра δ в уравнениях (5) и (6) должно быть в A раз больше, т.е. $\sim 0.03A$. Если A - величина порядка нескольких десятков - что вполне реально, - то значение δ будет близко к единице. Таким образом, величина δ в корреляционных уравнениях (5) и (6) связана лишь с выбором масштаба и ей не следует придавать более глубокого смысла.

Критический анализ модели

Следует специально остановиться на некоторых допущениях, которые были положены в основу описанной выше модели, поскольку

ку они могут в принципе привести к определенным погрешностям в оценке экранирующего эффекта заместителей. В первую очередь, это использование в расчете атомных (а не Ван-дер-Ваальсовых) радиусов составляющих заместитель элементов, и неучет размера и строения атакующего реагента. По этому поводу надо отметить следующее.

Оперирование Ван-дер-Ваальсовыми радиусами в рамках данной модели недопустимо, так как в пределах одного сложного заместителя Ван-дер-Ваальсовы радиусы отдельных элементов заметно перекрываются. Это противоречит использованному в данной модели принципу аддитивности экранирующих эффектов, ибо несколько раз закрывать доступ атакующему реагенту в пределах одного и того же телесного угла бессмысленно. Использование атомных радиусов практически снимает указанный недостаток, так как площадь перекрывания в этом случае не превышает 5% от всей площади экранирования, что позволяет применить аддитивный подход. Поскольку атомные радиусы все же отражают реальные размеры атомов, хотя и игнорируют в значительной степени их тепловые колебания, и с достаточно высокой точностью описывают в рамках данного подхода телесный угол, закрытый для доступа второго реагента, мы сочли целесообразным оперировать именно этими величинами.

Неучет размера и строения атакующего реагента является, безусловно, недостатком модели в данном ее варианте, поскольку при этом полностью игнорируются энергетические вклады от других типов стерических взаимодействий (вплоть до деформации валентных углов), которые в той или иной степени могут иметь место при атаке реакционного центра достаточно объемной частицей. По этой причине представленная модель является скорее формальной, чем физической. Несмотря на то, что хорошее качество корреляций (5)–(7) вроде бы оправдывает принятые допущения, стерический эффект заместителя, несомненно, нельзя сводить только к экранированию реакционного центра. Последнее, по-видимому, следует рассматривать лишь как один из компонентов стерического влияния, который в силу каких-то причин (возможно, просто формальных) линейно связан с суммарным эффектом. Таким образом, говорить о реальном физическом

смысле вытекающих из данного подхода закономерностей следует с известной осторожностью.

Расчетная шкала стерических постоянных R_s

Так как представленная модель позволяет просто и достаточно надежно рассчитывать стерический эффект заместителей, исходя из их строения и конформации, она может быть использована для вычисления неизвестных стерических констант E_s , E_s^0 и ν на основе корреляционных уравнений (5), (6) и (7). Кроме того, мы считаем целесообразным предложить наряду с действующими эмпирическими шкалами еще и чисто расчетную шкалу, базирующуюся только на данной модели. Такая шкала, поскольку она свободна от экспериментальных ограничений, позволила бы, не внося путаницу в действующие шкалы, привести к единому знаменателю стерические эффекты любых (в том числе и гетероатомных) заместителей, что, в свою очередь, дало бы возможность решения многих задач, неразрешимых (или трудноразрешимых) в рамках экспериментальных операционных шкал.

Это позволит также исключить погрешности, обусловленные статистическим разбросом в корреляциях (5), (6) и (7), которые неизбежно возникнут при пересчете параметра $\lg(0.801 - \sum \frac{r_i^2}{4R^2})$ в соответствующие константы E_s , E_s^0 и ν .

Кроме того, для некоторых электроотрицательных заместителей модель дает результаты, не согласующиеся с их E_s константами, что может быть обусловлено наличием электронной составляющей в последних. По этой причине также, видимо, целесообразнее рассматривать и сравнивать стерический эффект заместителей, вытекающий из предлагаемой экранизационной модели, в рамках только расчетной шкалы, построенной на основе этой модели.

Наконец, в расчетной шкале в максимальной степени будут компенсироваться возможные систематические ошибки в определении эффектов экранирования.

Поскольку в данной модели энергетической мерой стерического эффекта является, как было показано выше, параметр $A \lg(1 - \sum \frac{r_i^2}{4R^2})$, то его, видимо, и следует положить в основу такой расчетной шкалы, которую можно обозначить, например, через R_s (стерический эффект заместителя R). Константу A сле-

дует выбрать так, чтобы полученная шкала имела удобный для работы размах. В этом смысле целесообразно хотя бы приблизительно нормировать ее к шкалам E и E^0 , т.е. принять A равным, например, 30. Тогда

$$R_s = 30 \lg (1 - \sum \frac{r^2}{4R^2}) \quad (10)$$

Рассчитанные по уравнению (10) константы R_s для различных заместителей у атома углерода представлены в последней графе табл. 1.

Шкала R_s , построенная на основе предельно упрощенной формальной модели, безусловно, не может служить основой для дискриминации действующих эмпирических шкал, высокая надежность которых доказана многолетней экспериментальной практикой. Назначение ее, по-видимому, должно ограничиваться теми специальными задачами, которые пока не могут быть решены в рамках действующих шкал.

Для алкильных заместителей эта шкала в статистическом плане едва ли будет лучше описывать стерический эффект, чем экспериментальные шкалы. Более того, для серий, где варьируются только низшие алкилы, корреляции с R_s будут заведомо хуже, чем, например, с E_s или E_s^0 . Этот вывод можно сделать из рис. 2 и 3, где для низших алкилов наблюдается наибольший разброс точек. Возможно, это связано с рассмотренными выше упрощениями, положенными в основу модели.

Однако, несмотря на эти недостатки, шкала R_s имеет перед действующими шкалами и определенные преимущества. По своему смыслу она описывает только стерический эффект и не может содержать вкладов других взаимодействий. Константа R_s может быть с равным успехом определена как для алкильных, так и для гетероатомных заместителей типа OR , SR , NR_2 и других, стерический эффект которых пока еще не имеет оценки в эмпирических шкалах. Определение R_s константы не требует специальных экспериментальных приемов, она может быть довольно просто рассчитана для любого интересующего нас заместителя. Это дает возможность достаточно корректно анализировать стерические взаимодействия в тех случаях, когда стерический эффект заместителей не имеет надежного выражения в базисных эмпирических шкалах.

То, что эта шкала опирается на конкретную модель, позволяет более корректно оперировать с самими R_s константами. Так, например, стерический эффект двух заместителей будет равен не ΣR_s , а $30 \lg [1 - (\sum \frac{f_{R^2}}{4R^2})_1 - (\sum \frac{f_{R^2}}{4R^2})_2]$, т.е. сложение эффектов следует проводить под знаком логарифма. Очевидно, что для двух одинаковых заместителей

$$\Sigma R_s = 2R_s = 60 \lg(1 - \sum \frac{f_{R^2}}{4R^2}) \neq 30 \lg(1 - 2\sum \frac{f_{R^2}}{4R^2}) \quad (11)$$

В принципе, имеется хорошая линейность между $2R_s$ и параметром $30 \lg(1 - 2\sum \frac{f_{R^2}}{4R^2})$, однако точки, соответствующие объемным заместителям, заметно отклоняются. При большем числе заместителей отклонение будет еще существеннее.

То, что суммарный эффект двух или нескольких заместителей не всегда есть простая сумма эффектов каждого из них, известно и учитывалось в корреляционном анализе в виде так называемого перекрестного члена. В свете данной модели природу такого перекрестного члена — во всяком случае, для стерического эффекта — можно интерпретировать в ряде случаев как компенсацию неравенства (11).

Из рассмотренной модели следует также, что при анализе стерического эффекта надо для корректности учитывать вклад не только варьируемых, но и всех остальных заместителей у реакционного центра, как, в частности, это было сделано нами в корреляциях (5)–(7). Однако, внимательное изучение этого вопроса показывает, что для простоты и удобства вкладом постоянных заместителей в большинстве случаев можно без большой погрешности пренебречь, что обычно и делается в корреляционном анализе. В пользу этого свидетельствует, в частности, хорошая корреляция между константами E_s и R_s , хотя последние описывают экранирующий эффект только одного переменного заместителя:

$$R_s = (-1.710 \pm 0.048) + (0.733 \pm 0.025)E_s \quad (12)^*$$

$$n = 19, r = 0.9903, s = 0.144$$

В шкале R_s , как отмечалось выше, имеется возможность определения и сопоставления стерических эффектов любых заместителей

* В корреляцию включались точки № 1–19 из табл.1.

тителей, в том числе и гетероатомных, что позволяет проанализировать некоторые интересные вопросы, связанные с проблемой стерического эффекта. Одним из таких вопросов является широко используемый в практике принцип изостерности.

Принцип изостерности

Этот принцип занимает особое место в оценке стерических постоянных неуглеводородных заместителей и состоит, как известно, в том, что стерический эффект какого-либо гетероатомного заместителя приравнивается эффекту соответствующего (изостерного) заместителя, который получается из исходного при замене всех гетероатомов на атомы углерода, каждый из которых связан с таким числом атомов водорода, чтобы в итоге получился насыщенный алкил¹.

Поскольку рассмотренная здесь модель позволяет непосредственно рассчитать стерический эффект любого гетероатомного заместителя, представлялось интересным проверить, насколько будет соблюдаться в ее рамках указанный принцип. С этой целью мы рассчитали R_s константы ряда алкоксильных и тиоалкильных заместителей (табл.2) и сопоставили их с таковыми для изостерных углеводородных аналогов.

Таблица 2. Стерические константы R_s алкоксильных и тиоалкильных заместителей у атома углерода

№	Заместитель	$\sum \frac{r^2}{4R^2}$	$-R_s$
1.	ОН	0.064	0.86
2.	CH ₃ O	0.113	1.56
3.	C ₂ H ₅ O	0.126	1.76
4.	C ₃ H ₇ O	0.136	1.91
5.	C ₄ H ₉ O	0.141	1.98
6.	(CH ₃) ₂ CHO	0.153	2.16
7.	C ₂ H ₅ (CH ₃)CHO	0.162	2.30
8.	(CH ₃) ₃ CO	0.180	2.59

№	Заместитель	$\sum \frac{r^2}{4R^2}$	$-R_s$
9.	SH	0.132	1.84
10.	CH ₃ S	0.158	2.24
11.	C ₂ H ₅ S	0.169	2.41
12.	C ₃ H ₇ S	0.177	2.54
13.	C ₄ H ₉ S	0.182	2.62
14.	(CH ₃) ₂ CHS	0.192	2.78
15.	C ₂ H ₅ (CH ₃)CHS	0.199	2.89
16.	(CH ₃) ₃ CS	0.215	3.15

В расчетах угол C-O-C принимался равным 110°, C-S-C соответственно 100°. Как и в случае алкильных заместителей, рассчитывались наименее заслоненные трансoidные конформации.

Оказалось, что в каждом из рядов выполняются превосходные линейные соотношения:

$$R_s(OR) = (0.812 \pm 0.115) + (1.256 \pm 0.053)R_s(CH_2R) \quad (13)$$

$$n = 8, \quad r = 0.995, \quad s = 0.058$$

$$R_s(SR) = (-0.459 \pm 0.039) + (0.976 \pm 0.018)R_s(CH_2R) \quad (14)$$

$$n = 8, \quad r = 0.999, \quad s = 0.019$$

Комбинацией уравнений (13) и (14) с (12) можно получить соответствующие выражения в шкале E_s :

$$E_s(OR) = 0.376 + 1.256E_s(CH_2R) \quad (15)$$

$$E_s(SR) = -0.418 + 0.976 E_s(CH_2R) \quad (16)$$

Как следует из корреляционных уравнений (13)–(16), стерические константы заместителей OR и SR линейно связаны с константами CH₂R групп, но не равны им. Отсюда очевидно, что принцип изостерности должен хорошо работать в рядах одностипных заместителей – например, только OR или только SR, – но будет не эффективен в смешанных сериях.

Анализ угловых коэффициентов в регрессиях (13)–(16) свидетельствует о том, что стерическое влияние заместителя OR более интенсивно, а SR – менее интенсивно, чем соответствующее влияние группы CH_2R . Аналогичный вывод был сделан ранее и в работе¹³.

Таким образом, в рамках настоящей модели применение принципа изостерности получает простое математическое обоснование, и, вместе с тем, отчетливо видны его ограничения. С другой стороны, поскольку возможен непосредственный расчет константы R_s для любого гетероатомного заместителя, принцип изостерности в этой шкале вообще утрачивает свое значение.

Стерический эффект и конформация заместителя

Очевидно, что стерический эффект того или иного заместителя в рамках обсуждаемой здесь модели непосредственно и весьма существенным образом связан с его конформацией. В частности, конформационно чувствительным является параметр R в выражении $\sum \frac{r_{ik}^2}{r_k^2}$, отвечающий расстоянию от каждого из составляющих заместитель атомов до реакционного центра. С одной стороны, это свидетельствует в пользу предлагаемой модели, поскольку зависимость стерического эффекта от конформации имеет место в действительности¹⁴. С другой стороны, такая конформационная чувствительность может, на первый взгляд, показаться нежелательным фактором, ибо не для каждого заместителя точно известна его конформация. Однако, нетрудно заметить, что в реальных сериях число таких заместителей невелико. В ряду углеводородных заместителей, например, проблема конформационной неопределенности возникает, в основном, лишь в отношении нормальных пропила, бутила и амила. Для остальных она либо вовсе отсутствует, либо реализация какой-то одной из нескольких возможных конформаций заведомо очевидна. Но в таком случае, опираясь на это большинство заместителей, можно перейти к обратной процедуре, т.е. определить, какая из конформаций реализуется у тех заместителей, где доля конформационной неопределенности велика. Для этого достаточно рассчитать стерический эффект (R_s) для каждой из возможных конформаций (как правило, их не больше двух) и, сопоставив полученные величины с экспериментальным параметром

(*lgk*), выбрать ту, которая наилучшим образом совмещается с общей серией. Конкретный пример такого своеобразного конформационного анализа представлен в таблице 3 для заместителей CH_2OCH_3 и CH_2SCH_3 . Мы рассчитали R_s константы для двух возможных типов ориентации этих заместителей: трансoidной и конформации со свободным вращением вокруг связи С-Э, и сопоставили их с величинами R_s , вычисленными по корреляционному уравнению (12) из экспериментальных значений E_s (табл.3).

Таблица 3. Теоретические и экспериментальные* величины R_s для метоксиметильного и метилтиометильного заместителей

№	Заместитель	$-R_s$ теоретич.		$-E_s$	$-R_s$ эксп. (± 0.14)
		трансoid. ориентац.	свободное вращение		
1.	CH_2OCH_3	1.77	1.96	0.19	1.85
2.	CH_2SCH_3	2.11	2.46	0.34	1.96

* Экспериментальные величины R_s рассчитаны из уравнения (12)

По данным табл.3 метилтиометильный заместитель имеет выращенную трансoidную ориентацию. В случае метоксиметильного заместителя различие в величинах R_s теоретич. для двух рассматриваемых конформаций не столь велико и не позволяет сделать надежного выбора между ними. В этом случае, по-видимому, можно говорить лишь о реализации нецисoidной формы.

Такой же анализ можно провести и для тех алкильных заместителей, для которых постулированная нами трансoidная конформация в принципе не является очевидной. Как отмечалось выше, это, в первую очередь, нормальные алкилы, начиная с пропильной группы. Из рис.2 и 3 видно, что даже в предположении наименьшей по стерическому эффекту трансoidной конформации точки, отвечающие этим заместителям, несколько отклоняются в сторону завышенных по шкале R_s эффектов. Для других конформаций это отклонение было бы еще более существенным. С этой точки зрения выбор трансoidных конформаций является вполне оправданным.

Таким образом, проведенный выше анализ показывает, что конформационная чувствительность предлагаемой модели не является ее недостатком, а, напротив, делает ее более гибкой и более полезной в практическом отношении.

Другие аспекты применения стерической модели

Так как настоящая модель позволяет оценивать чисто стерические взаимодействия, она может служить основой для вычленения этих взаимодействий из суммарного эффекта, что дает возможность проводить более корректный анализ электронных и стерических факторов. Так, например, общей с алкилами зависимостью в координатах $R_s - E_s$ удовлетворительно описывается большинство моногалогид-, окси-, алкатио- и алкоксиалкильных заместителей:

$$R_s = (-1.702 \pm 0.032) + (0.730 \pm 0.022)E_s \quad (17)^*$$

$$n = 35, \quad r = 0.9854, \quad s = 0.141,$$

что указывает на отсутствие сколько-нибудь существенного вклада электронного эффекта в их E_s константы.

В то же время, от корреляционных уравнений (5), (6), (12) и (17) в сторону большего по шкале $E_s(E_s^O)$ эффекта заметно отклоняются заместители, содержащие более одного атома галогена или другие сильно электроотрицательные группировки, — такие как CHCl_2 , CHBr_2 , CCl_3 , CH_2CN , CH_2NO_2 и т.д. Очевидно $E_s(E_s^O)$ константы этих заместителей содержат значительный вклад электронной составляющей, который можно интерпретировать либо как полярное взаимодействие с реакционным центром (+M или α -эффект), либо как отталкивающее электростатическое взаимодействие с одноименно заряженным атакующим нуклеофилом. На существенный вклад электронных эффектов для подобных заместителей указывает и Палм¹.

Следует также отметить, что предлагаемая модель оказывается весьма эффективной при анализе таких проблем, как стерическое влияние заместителей у других (неуглеродных) атомов; прогнозирование реакционной способности и других вопросов, примыкающих к проблеме стерического эффекта.

* В корреляцию включались точки №№ 1–33 из табл. 1 и №№ 1, 2 из табл. 3.

Таким образом, описанная модель, являясь, как и всякая модель, предельно упрощенной, обеспечивает все же достаточно корректное описание стерических взаимодействий, проясняя до некоторой степени и их природу. Опираясь на реальный и доступный математический аппарат, она позволяет рассчитывать стерический эффект любого заместителя у любого реакционного центра, исходя лишь из его строения и конформации, и может быть полезной на пути понимания и прогнозирования взаимосвязи между строением и реакционной способностью органических соединений.

Авторы выражают глубокую признательность В.А.Пальму и Б.И.Истомину за ценные советы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л., "Химия", 1977.
2. Истомин Б.И., Баранский В.А., Лобанов А.Д., Гречкин Е.Ф., Реакц. способн. орг. соедин., 12, 69 (1975); Баранский В.А., Истомин Б.И., ЖОХ, 49, 4671 (1979).
3. Риче К.Д., Саджер У.Ф. В кн. "Современные проблемы физической органической химии", М., "Мир", 1967; Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соедин., 9, 423 (1972); Charton M., J. Am. Chem. Soc., 97, 1552, 3691 (1975); 99, 5687 (1977); J. Org. Chem., 44, 903 (1979); Касухин Л.Ф., Гололобов Ю.Г., Реакц. способн. орг. соедин., 15, 477 (1979); DeTar D.F., J. Am. Chem. Soc., 102, 7988 (1980).
4. Becker F., Z. Naturforsch., 14a, 547 (1959); 15b, 251 (1960); 16b, 236 (1961).
5. Bohle M., Z. Chem., 17, 229 (1977).
6. Коппель И.А., Реакц. способн. орг. соедин., 2, 26 (1965); Charton M., J. Am. Chem. Soc., 91, 615 (1969); Kutter E., Hansch C., J. Med. Chem., 12, 647 (1969); Fujita T., Takayama C., Nakajima M., J. Org. Chem., 38, 1623 (1973); Истомин Б.И., Баранский В.А., Реакц. способн. орг. соедин., 11, 963 (1975);

- Panaye A., MacPhee J.A., Dubois J.E., *Tetrah.*, 36, 759 (1980):
DeTar D.F., Tenpas C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 4567, 7903
(1976):
DeTar D.F., *J. Org. Chem.*, 45, 5166 (1980).
7. Charton M., *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1552 (1975).
 8. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М., Изд. "Высшая школа", 1976.
 9. Эвери Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций. М., "Мир", 1978.
 10. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л., "Химия", 1978.
 11. Тафт Р.У. В кн. "Пространственные эффекты в органической химии", М., ИЛ, 1960.
 12. MacPhee J.A., Panaye A., Dubois J.E., *Tetrah.*, 34, 3553 (1978).
 13. Истомин Б.И., Финкельштейн Б.Л., Елисеева Г.Д., Реакц. способн. орг. соедин., 16, 450 (1979).
 14. Dubois J.E., MacPhee J.A., Panaye A., *Tetrah.*, 36, 919 (1980).

АЛКИЛОВЫЕ И АЛКЕНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ СУЛЬФОКИСЛОТ.
XXVI . УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ И ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВ-
НОСТИ ПОЛОС ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ СУЛЬФОГРУППЫ В ЭФИРАХ
СУЛЬФОКИСЛОТ

Р.В.Сендега, Н.Г.Горбатенко, Р.В.Виэгерт

Одесский политехнический институт

Поступило 30 июля 1981 г.

Исследованы УФ-спектры пропаргилбензолсульфонатов, $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ где $\text{X} = \text{H}$, 3-Cl, 4-CH₃, 4-Cl, 4-Br, 4-OCN₃, 3-NO₂, 4-NO₂, 4-NH₂, 4-N(CH₃)₂. Пара-заместители приводят к bathochromному сдвигу К-полос, при этом степень смещения соответствует силе донорной группы X. В спектрах пропаргилбензолсульфонатов содержатся две полосы - интенсивная коротковолновая К-полоса (переход $\text{A}_{1g} \rightarrow \text{B}_{1u}$) и малоинтенсивная длинноволновая В-полоса (переход $\text{A}_{1g} \rightarrow \text{B}_{2u}$). Вакантные d-орбиты атома серы в изученных пропаргилбензолсульфонатах играют заметную роль в сопряжении с π -электронами бензольного кольца. Измерены ИК-спектры поглощения эфиров замещенной бензол- и бензилсульфокислот в области симметричных и антисимметричных валентных колебаний сульфогруппы. Изучена зависимость смещения полос и их форма от влияния заместителей в сульфокислоте, агрегатного состояния и концентрации эфира, температуры и полярности растворителей. Измерены интегральные интенсивности симметричных и антисимметричных валентных колебаний сульфогруппы и показано, что их расщепление имеет Ферми-резонансное происхождение.

Исследование сульфосоединений методами УФ- и ИК-спектроскопии позволяет получить ценную информацию о распределении электронной плотности в молекулах этого класса соединений. Изучение УФ-спектров сульфосоединений прежде всего представляет интерес с точки зрения исследования микрострук-

туры группы SO_2R ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}, \text{Alk}, \text{OAlk}, \text{NH}_2, \text{NHNH}_2, \text{CF}_3$ и др.). В настоящее время как и сама структура сульфогруппы, так и механизм взаимодействия группы SO_2R с ароматическим кольцом является дискуссионным. Существуют в основном три точки зрения на механизм взаимодействия SO_2R группы с кохромофором. Авторы работ^{1,2} считают, что влияние группы SO_2R на кохромофор ограничивается индукционным эффектом. На примере исследования бензолсульфохлоридов³⁻⁵, сульфонов⁶, бензолсульфамидов⁷ установлено, что взаимодействие группы SO_2R с кохромофором осуществляется с участием вакантных $3d$ -орбит атома серы. Высказывается также точка зрения^{8,9}, что между сульфогруппой и присоединенными к ней атомами R в $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{R}$ имеет место взаимодействие как за счет индукционного эффекта, так и эффекта сопряжения.

В литературе также нет единого мнения о природе расщепления полос в области симметричных (ν_s) и антисимметричных (ν_{as}) валентных колебаний сульфогруппы¹⁰⁻¹⁸. Расщепление полос ν_s и ν_{as} наблюдали при изучении ИК-спектров алкансульфогалогенидов¹⁰⁻¹², арилсульфогалогенидов¹³⁻¹⁵, сульфонов¹⁶⁻¹⁸. Интерпретация полученных результатов довольно противоречива и часто зависит от условий исследования ИК-спектров. Так, при изучении ИК-спектров алкансульфогалогенидов в жидком состоянии, авторы работы¹⁰ наблюдали в области ν_s две полосы. Однако, в газообразной фазе авторы обнаружили только одну полосу в этой области, которую и отнесли к симметричным колебаниям сульфогруппы. В работе¹⁴ указывается, что одна из полос дублета бензольная, не уточняя которая из них. Другие авторы^{16,17} на основании изучения ИК-спектров сульфонов предполагают, что расщепление полос ν_{as} является результатом наложения полос, обусловленными плоскими деформационными колебаниями CH -групп¹⁶, либо результатом взаимодействия с C-S-C колебаниями¹⁷. Авторы работы¹⁸ предполагают, что обе полосы дублета соответствуют колебаниям сульфогруппы. В последнее время появились работы¹⁹⁻²², в которых дублетная структура полос ν_s и ν_{as} объясняется на предположении о резонансном взаимодействии типа Ферми - двух колебаний одинаковой симметрии и близких по частоте. Повидимому, этот воп-

рос является довольно сложным. Как следует из литературных данных¹⁰⁻²², в зависимости от заместителей X и Y соединений XSO_2Y , условий проведения исследований и агрегатного состояния, дублетная структура полос наблюдается в области ν_s , либо ν_{as} , либо в обоих.

В настоящей работе приведены результаты исследования УФ-спектров пропаргильовых эфиров замещенной бензолсульфокислоты - $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ где X=H, 4- OCH_3 , 4- CH_3 , 4-Cl, 4-Br, 3-Cl, 3- NO_2 , 4- NO_2 , 4- NH_2 , 4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Представляло интерес оценить влияние фрагмента $\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ и заместителей в бензолсульфокислоте на электроноакцепторные свойства сульфогруппы и сопоставить это влияние с исследованными ранее другими сульфосоединениями общей формулы $\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Y}$. Изучена природа расщепления полос в области ν_s и ν_{as} пропиловых эфиров бензол- и бензилсульфокислот. Выбор этих соединений обусловлен тем, что в случае пропил-п-толуолсульфоната наблюдается расщепление полос в области ν_s и ν_{as} , пропил-п-метилбензилсульфоната только в области ν_{as} .

Экспериментальная часть

Эфиры получены по методикам^{23,24}. Чистота эфиров проверялась хроматографически и составляла 99.8 - 99.9%.

УФ-спектры замещенных пропаргилбензолсульфонатов сняты на спектрофотометре СФ-16, в диоксане, концентрация эфиров 10^{-3} - 10^{-5} моль/л. Молекулярный коэффициент экстинкции ε , рассчитывали по формуле
$$\varepsilon = \frac{D \cdot M.V.}{C \cdot 10}$$
, где D-оптическая плотность, C-концентрация в моль/л, M.V.-молекулярный вес, 10-толщина слоя в мм.

ИК-спектры записаны на спектрометре ИКС-14А в CSi_4 , призма из NaCl, толщина слоя 0,104 мм. Растворители очищались по известным методикам. Ввиду перекрывания полос симметричных и антисимметричных валентных колебаний сульфогруппы проводилось их графическое разделение. Площадь под кривой рассчитывалась в интервале частот, равном 2 - 4 полуширинам полос. Для каждого вещества в одном и том же растворителе записывали не менее 4-5 кривых. Приведенные в таблицах значе-

ния подуширин полос даны в виде средних значений. Интегральные интенсивности полос рассчитаны на ЭВМ "Минск-22" по методу Иогансена²⁵.

Обсуждение результатов

I. Электронные спектры пропаргилбензолсульфонатов

Электронные спектры замещенных пропаргилбензолсульфонатов содержат две полосы различной интенсивности - коротковолновую интенсивную К-полосу и более длинноволновую малоинтенсивную В-полосу (табл. I). Согласно⁶, коротковолновую интенсивную полосу К-полосу следует считать смещенной К-полосой бензола ($\lambda_{\text{макс}}$ 203.5 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 7400) с переходом

$A_{I_g} \longrightarrow B_{I_u}$, а малоинтенсивную длинноволновую полосу В-полосу как смещенную В-полосу бензола ($\lambda_{\text{макс}}$ 254 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 230) с переходом $A_{I_g} \longrightarrow B_{2_u}$.

Введение заместителей X в пара-положение пропаргилбензолсульфоната в порядке увеличения их +М-эффекта приводит к симбатному батохромному сдвигу К-полосы. В том же порядке наблюдается также увеличение интенсивности полос, за исключением X=Cl и Br. Аналогичное влияние атомов хлора и брома наблюдалось при исследовании УФ-спектров серии хлор- и бромбензолсульфогалогенидов^{3,26}, однако не наблюдалось для соединений строения $X-C_6H_4-SO_2R$, при R= F²⁷, CH₃²⁸, NH₂⁷, NHNH₂⁹, CF₃⁶. Низкоинтенсивная В-полоса либо перекрыта, либо очень мало зависит от природы X в соединениях $X-C_6H_4-SO_2R$ ^{6,7,9,26-28}. Батохромный сдвиг К-полос пропаргилбензолсульфонатов возрастает симбатно увеличению +М-эффекта заместителей X. Наличие линейной зависимости между величинами этих сдвигов $\Delta\lambda$ и константами σ_c^+ заместителей (рис. I), которые согласно В.А.Пальму²⁹ характеризуют их способность к прямому полярному сопряжению, указывает на заметный -М-эффект сульфопропаргильевой группы ($SO_2OCH_2C\equiv CH$). Влияние природы X в $XC_6H_4SO_2OCH_2C\equiv CH$ на смещение К-полосы можно представить уравнением (I):

$$\lambda_{\text{макс}} = 220 + (0.793 \pm 0.088) \sigma_c^+; \pm 0.987.$$

С другой стороны, сопоставление $\lambda_{\text{макс}}$ пропаргилбензолсульфонатов с $\lambda_{\text{макс}}$ бензолсульфотрифторидов²⁷ и бензолсуль-

Таблица I
УФ-спектры пропаргилбензолсульфонатов.
 $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$

№ п.п.		К-полоса		В-полоса	
		$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}} \cdot 10^5$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}} \cdot 10^4$
1.	H	220	2.48	265	I.96
2.	3-Cl	221	3.10	перекрыта	
3.	4-CH ₃	227	3.34	262	I.18
4.	4-Cl	229	5.07	перекрыта	
5.	4-Br	234	4.88	перекрыта	
6.	4-OCH ₃	240	3.69	перекрыта	
7.	3-NO ₂	248	3.52	перекрыта	
8.	4-NO ₂	250	6.89	перекрыта	
9.	4-NH ₂	268	7.23	перекрыта	
10.	4-N(CH ₃) ₂	282	7.85	перекрыта	

Таблица 2

Межатомные расстояния, валентные углы, силовые константы и кратность связей сульфогруппы в соединениях $\text{R}_1-\text{SO}_2-\text{R}_2$.

R_1	R_2	$\varphi_{\text{SO}}, \text{A}^\circ$	$\angle \text{OSO}^\circ$	$k_{\text{SO}} \cdot 10^5 \text{дин/см}$	n_{SO}
C_6H_5	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	I.42	II8	10.39	I.85
C_2H_5	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	I.43	II7	10.18	I.83
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	I.43	II7	10.21	I.83
C_3H_7	C_3H_7	I.45	II5	9.28	I.73
C_6H_5	Cl	I.42	II9	10.50	I.87
CH_3	F	I.42	II9	10.66	I.88
C_6H_5	NH_2	I.44	II7	9.78	I.78
CH_3	NHC_6H_5	I.44	II7	9.86	I.79
CH_3	CH_3	I.44	II6	9.72	I.78
C_6H_5	C_6H_5	I.44	II6	9.72	I.78

Фогидразидов⁹ указывает на линейную зависимость между ними (рис.2) и может быть представлена уравнениями 2 и 3.

$$\lambda_{\text{макс}} = 210 + (1.278 \pm 0.156)\Delta\lambda; \pm 0.953 \quad (2)$$

$$\lambda_{\text{макс}} = 213 + (1.012 \pm 0.239)\Delta\lambda; \pm 0.960 \quad (3)$$

Аналогичная зависимость была установлена и для других серу-содержащих соединений, что указывает на родственность в строении их кохромोфорных систем^{9,30}. При этом, чем ближе коэффициент корреляции к единице, тем более сходно влияние заместителей X и Y в соединениях X-C₆H₄-SO₂Y на смещение бензольного поглощения. Кроме того, оказывается, что К-полоса бензольного поглощения фактически не зависит от природы группы SO₂R при R = F, Bz, CF₃, OCH₂C≡CH, NNNH₂. Значения λ_{макс} К-полосы равны соответственно 220, 222, 220, 220, и 222 нм, хотя направление поляризующего действия в связях

S → Bz, S → F, S → CF₃ противоположно такому в связях S ← OCH₂C≡CH, и S ← NNNH₂.

Рис.1

Корреляция сдвигов максимумов (Δλ) с σ_C⁺ заместителей пропаргил-бензолсульфонатов. Номера точек см. табл.1.

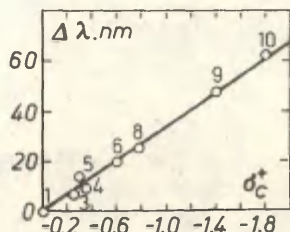
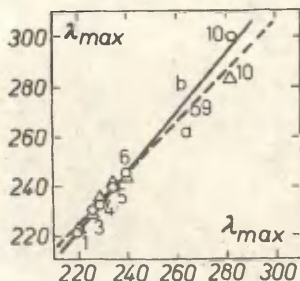


Рис.2

Корреляция между λ_{макс} двух соединений
XC₆H₄SO₂R.
а - CH≡CCH₂O-NNNH₂
б - CH≡CCH₂O-F
Номера точек см. табл.1.



Полученные результаты приводят к выводу, что сопряжение группы SO_2R с бензольным кольцом осуществляется не за счет $\rho - \pi$ - сопряжения, а в результате участия вакантных d -орбит атома серы, без участия связей $\text{S}-\text{O}$, то есть, атомы кислорода в системе кохромофора не принимают участия. Сопряжение системы кохромофора заканчивается на атоме серы. Атом серы в соединениях $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{R}$ выполняет роль "буфера" - акцептора электронов³¹, в результате чего $\rho - \pi$ - сопряжение заместителей X и R сказывается незначительно на полярности связей $\text{S}=\text{O}$, $\text{S}-\text{NaI}$, $\text{S}-\text{N}$, $\text{S}-\text{O}_{\text{эф}}$, $\text{S}-\text{C}$. Из факта идентичности УФ-спектров вышеперечисленных соединений можно сделать вывод о значительной автономии сульфогруппы и об отсутствии существенного взаимодействия связей $\text{S}=\text{O}$ с π -электронной системой бензольного кольца. На отсутствие сколько-либо значительных внутримолекулярных взаимодействий связей $\text{S}=\text{O}$ с остальной частью молекулы, указывают также и результаты структурных расчетов серосодержащих соединений (табл.2). Структурные расчеты выполнены по эмпирическим формулам, предложенным в работе¹². Как видно из табл.2 различия в длинах связей $\text{S}=\text{O}$ невелики и составляют 1.42-1.45 Å, угол OSO достаточно постоянен и составляет 115-110°. Невелики различия в силовых константах и кратности связей сульфогруппы.

2. Положение, форма и интегральная интенсивность валентных колебаний ν_s и ν_{as} сульфогруппы

Взаимосвязь между положением частот ν_s и ν_{as} и природой заместителей представлена в табл.3. Из табл.3 видно, что в спектре пропил- p -толуолсульфоната (ПТС) как в области ν_s , так и ν_{as} присутствуют две полосы поглощения. Однако, ν_s проявляется в виде ярко выраженного дублета, а ν_{as} двумя полосами, одна из которых интенсивная, а вторая - в виде плеча на ее высокочастотном склоне (рис.3а). Наличие нитрогруппы в бензольном кольце приводит к тому, что ν_s проявляется одинарной полосой, а высокочастотная полоса ν_{as} смещается в область высоких частот на 13 cm^{-1} с одновременным перераспределением интенсивности полос поглощения и увеличением частотного интервала между максимумами поглощения с 23

Таблица 3
Влияние заместителей на форму и положение ν_s и ν_{as}
пропилового эфира сульфокислот. $XSO_2OCH_2CH_2CH_3$

X	$\nu_{SO_2}, \text{см}^{-1}$	
	ν_s	ν_{as}
4- $CH_3C_6H_4$	1184 1194	1353 _s ^{**} 1376
4- $NO_2C_6H_4$	1192	1353 1389
4- $CH_3C_6H_4CH_2$	1184	1360 _s 1374
4- $NO_2C_6H_4CH_2$	1182	1362 1377 _s

^{**} S-плечо

см^{-1} для ПТС до 36 см^{-1} для пропил-п-нитробензолсульфоната (рис.3в). Пропил-п-метилбензилсульфонат (ПМБС) в области ν_s проявляется одинарной полосой, ν_{as} -двумя полосами (рис.3б). Введение нитрогруппы в бензольное кольцо незначительно изменяет положение полос, однако, наблюдается перераспределение интенсивности полос в области ν_{as} (рис.3г).

Анализ влияния заместителей на ν_s и ν_{as} показывает, что природа заместителя существенным образом влияет на форму, положение и интенсивность полос поглощения. Для выяснения природы дублетной структуры полос ν_s и ν_{as} мы исследовали влияние агрегатного состояния и концентрации эфиров, природы растворителя и температуры.

Исследование влияния агрегатного состояния эфиров на поведение дублетной структуры полос в области ν_s и ν_{as} показало, что при переходе от растворов в CCl_4 к твердому состоянию, частотный интервал между максимумами поглощения сокращается и наблюдается перераспределение интенсивностей компонент дублетов, однако, что характерно, суммарная интегральная интенсивность полос дублетов остается постоянной (табл.4-6).

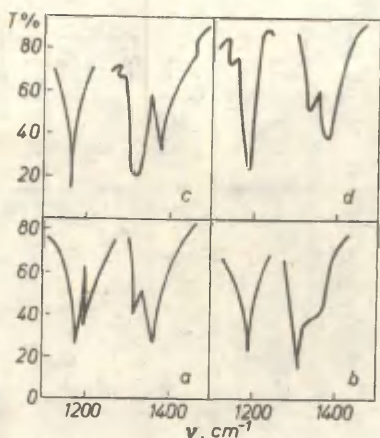


Рис.3. ИК-спектры $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OR}$ (а,в) и $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OR}$ (б,г).
 $\text{X} = 4\text{-CH}_3$ (а,б) и 4-NO_2 (в,г); $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Положение полос, частотный интервал между максимумами полос поглощения и интенсивность компонент дублетов в интервале температур $20\text{--}60^\circ$ не зависит от температуры.

Исследование концентрации эфира на положение полос поглощения и интенсивность компонент дублетов установлено, что изменение концентрации эфиров более чем в 100 раз не влияет на положение полос поглощения, частотный интервал и перераспределение интенсивностей компонент дублетов в области ν_s и ν_{as} . Незначительная концентрационная и температурная зависимость соотношения интенсивностей компонент дублетов свидетельствует о том, что наличие дублетов в области

ν_s и ν_{as} не связано с комплексобразованием либо существованием поворотных изомеров. Характерным для дублетов является сохранение суммарной интегральной интенсивности при перераспределении интенсивностей между компонентами дублетов. Таким образом, в спектрах ПТС и ПМЭС в области $1160\text{--}1200$ и $1340\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ обнаружены характерные признаки

Таблица 4

частоты (ν_s , см⁻¹) и интегральные интенсивности ($A \cdot 10^3$, л·моль⁻¹·см⁻²) дублета 1160-1200 пропил-п-толуолсульфоната

Растворитель	ν_s , моль/л	$\Delta \nu_{1/2}$	$A \nu_s$	ν_s	$\Delta \nu_{1/2}$	$A \nu_s$	$\nu_s - \nu_s$	$A \nu_s + A \nu_s$
CCl ₄	0.005	7.4	12.3	1185	5.8	10.2	11	22.5
CCl ₄	0.050	7.5	12.2	1184	5.7	10.4	10	22.6
CCl ₄	0.525	7.6	12.0	1183	5.7	10.7	11	22.7
Гексан	0.05	7.8	12.4	1184	6.1	10.0	11	22.4
Бензол	0.05	7.3	12.2	1183	6.4	10.2	11	22.4
Диоксан	0.05	8.2	12.0	1184	6.7	11.1	10	23.1
CHCl ₃	0.05	8.3	11.8	1181	6.1	12.0	10	22.7
Тетрахлорэтан	0.05	7.4	11.6	1182	6.8	11.9	11	23.5
Дихлорэтан	0.05	8.1	11.3	1182	6.3	12.7	10	24.0
Ацетонитрил	0.05	7.5	11.7	1182	7.2	12.0	9	23.7
Жидкооть				1175			7	
Кристалл				1174			6	

Таблица 5

Частоты ($\nu_{\text{с}}, \text{см}^{-1}$) и интегральные интенсивности ($A \cdot 10^3$, л·моль⁻¹·см⁻²) дублета 1350-1380 пропилен-толуолсульфоната

Растворитель	ν_1	$\Delta \nu_{1/2}$	$A \nu_1$	ν_2	$\Delta \nu_{1/2}$	$A \nu_2$	$\nu_2 - \nu_1$	$A \nu_1 + A \nu_2$
CCl ₄	1354	8.8	6.2	1377	9.7	8.4	23	14.6
CCl ₄	1353	9.0	6.4	1376	10.0	8.6	23	15.0
CCl ₄	1352	9.1	6.5	1375	10.2	7.7	23	14.2
Гексан	1353	9.0	6.3	1375	10.8	8.3	22	14.6
Бензол	1353	9.8	7.2	1376	9.9	7.8	22	15.0
Диоксан	1354	8.3	6.2	1375	11.2	8.9	21	15.1
CHCl ₃	1352	7.4	9.3	1373	10.3	6.2	21	15.5
Тетрахлорэтан	1350	8.5	8.9	1372	11.4	7.1	22	16.0
Дихлорэтан	1351	9.2	9.5	1372	10.5	6.7	22	16.2
Ацетонитрил	1352	7.8	8.7	1372	11.2	6.2	20	14.9
Жидкость	1348			1362			14	
Кристалл	1347			1358			11	

Таблица 6

частоты (ν_{as} , см⁻¹) и интегральные интенсивности ($A \cdot 10^3$, л. моль⁻¹ · см⁻²) дублета 1350-1380 пропил-п-метилбензилсульфоната

Растворитель	C, моль/л	ν_1	$\Delta \nu_{1/2}$	$A \nu_1$	ν_2	$\Delta \nu_{1/2}$	$A \nu_2$	$\nu_2 - \nu_1$	$A \nu_2 - A \nu_1$	ν_{SO_2}
CCl ₄	0.005	1361	8.5	5.9	1376	11.0	10.1	15	16.0	1183
CCl ₄	0.050	1361	8.7	5.8	1375	10.5	10.3	14	16.1	1184
CCl ₄	0.525	1359	8.8	5.7	1373	10.7	10.2	14	15.9	1183
Гексан	0.05	1360	8.5	5.8	1377	11.3	11.0	17	16.8	1182
Бензол	0.05	1361	8.7	5.3	1375	12.0	12.3	14	17.6	1183
Дюкоам	0.05	1361	8.9	6.1	1376	11.4	10.2	15	16.3	1184
CHCl ₃	0.05	1361	7.8	9.7	1373	11.3	7.2	12	16.9	1184
Тетрахлорэтан	0.05	1361	9.1	10.5	1372	10.7	6.2	11	16.7	1183
Дихлорэтан	0.05	1362	8.4	11.3	1371	10.2	6.0	10	17.3	1183
Ацетонитрил	0.05	1360	7.8	10.2	1370	12.3	7.1	10	17.3	1182
Жидкость		1352			1360			8		
Кристалл		1352			1358			7		

резонансного взаимодействия типа Ферми.

Подтверждением резонансного взаимодействия является исследование влияния природы и полярности растворителей на дублетную структуру полос. Следовательно, нужно было ожидать что на полосы различной природы будет наблюдаться различное влияние растворителей. Однако, при изменении диэлектрической проницаемости растворителей почти в 20 раз, мы не обнаружили существенного изменения положения полос поглощения в области

ν_s и ν_{as} . Наиболее чувствительными к изменению полярности растворителей являются интенсивности компонент дублетов ν_s и ν_{as} . В малополярных растворителях отношение интенсивностей компонент дублета остается постоянным. Повышение полярности растворителей приводит к перераспределению интенсивностей компонент дублетов и некоторому уменьшению расстояния между их максимумами, а также к некоторому смещению положения полос дублетов в сторону низких частот. Однако примечательно то, что суммарная интегральная интенсивность практически не меняется при переходе от малополярного растворителя (гексан) к полярному (ацетонитрил).

Таким образом, сохранение практически постоянной суммарной интегральной интенсивности дублетов в области ν_s и ν_{as} при изменении агрегатного состояния эфиров и в растворителях различной полярности при значительном перераспределении интенсивностей между компонентами дублета, а также слабая температурная и концентрационная зависимости являются характерными для внутримолекулярного резонансного взаимодействия колебаний, основные условия которых - одинаковая симметрия и близкие значения их энергетических уровней.

Согласно классической теории резонанса, интенсивность основного тона либо обертона не может превышать интенсивность основной полосы поглощения. Однако, как следует из таблиц 4-6 уже в полярных растворителях наблюдается перераспределение интенсивности компонент дублета, при котором интенсивность "слабой" компоненты превышает интенсивность "сильной".

Такое распределение интенсивностей между компонентами дублета в кристаллической фазе и в растворах полярных раство-

рителей, возможно объясняется тем, что сложная структура полос в области ν_s и ν_{as} ПТС и ПМБС обусловлена резонансным взаимодействием двух колебательных уровней, в отличие от обычно наблюдаемого взаимодействия основного тона с обертоном или составным тоном^{32,33} и в связи с этим нельзя пренебрегать вкладом слабой компоненты в матричный элемент дипольного момента перехода из основного состояния³⁴.

На основании исследования интегральной интенсивности ИК-спектров эфиров бензол- и бензилсульфокислот, бензолсульфохлоридов¹⁹, сульфолана²⁰, ди-, три-, тетрабутил(фенил)сульфоалканов²¹, диалкил-, бензилалкил- и фенилалкилсульфонов²² можно сделать вывод о том, что наблюдаемое расщепление полос поглощения сульфогруппы в области симметричных и антисимметричных валентных колебаний и для других соединений обусловлено резонансом Ферми и является общим для соединений содержащих сульфогруппу.

Л и т е р а т у р а

1. А.В.Кирсанов, Н.А.Кирсанова, Ж. общей химии, 29, 1802 (1961).
2. S. Ghezsetti. *Boll. scient. fac. chim. indust. Bologna*, 21, 228 (1963).
3. А.А.Неймышева, В.И.Савчук, И.Л.Кнулянец. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, №12, 2730.
4. И.П.Бирюков, А.Я.Дейч. Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1973, №1, 35.
5. Ю.И.Наумов, В.А.Измаильский. ДАН СССР, 203, №5, 1082 (1972).
6. А.Е.Луцкий, Л.М.Ягупольский. С.А.Волченко. Ж.общей химии, 34, №8, 2726 (1963).
7. T. Momose. Y. Ueda, G. Shugiezo. *Chem. and Pharm. Bull. Japan*, 7, №8, 858 (1959).
8. А.Е.Луцкий, И.К.Ищенко. Ж. общей химии, 38, №7, 1618 (1967).
9. Ю.И.Наумов, Т.И.Орлова. В сб. "Физико-химические свойства органических веществ и их связь со строением и структурой", М., 1973, 231.

10. N.S.Ham, A.N.Hambly, *Austral. J. Chem.*, 6, 33 (1953).
11. A.Simon, H.Kziegsman, A.Dutz., *Chem. Ber.*, 1883 (1956).
12. R.J.Gillespie, E.A.Robinson, *Canad. J. Chem.*, 41, 2074 (1963).
13. N.S.Ham, A.N.Hambly. *Austral. J. Chem.* 6, 135 (1953).
14. P.Hiszjazi, E.Tommiła, *Ann. Acad. Sci. Fennica. AII. Chemica, S. all.*, 78, 1 (1957).
15. E.A.Robinson, *Canad. J. Chem.*, 39, 247 (1961).
16. Toyozo Uno, Katsunosuke Machida, Kazuhiko Hanai, *Spectrochim. Acta.*, 24A, 1705 (1968).
17. S.Pinchas, D.Samuel, U.Weis - Bzodaj, *J. Chem. Soc.* 1962, 3968.
18. G.Malewski, H.J.Weigmann. *Spectrochim. Acta*, 18, 725 (1962).
19. И.М.Цивилева. *Укр. фізичн. ж.*, 13, 1093 (1968).
20. И.И.Шабалин, Е.А.Кива. *Ж.прикл.спект.*, 17, 495 (1972).
21. K.Dathe. K.Doezffel. *J.Prakt. Chem.*, 317, 757 (1975).
22. K.Doezffel, J.Bzunn, *J.Prakt. Chem.*, 312, 701 (1970).
23. М.С.Малиновский, О.А.Приб. *Ж.общей химии*, 32, 1885 (1962).
24. Р.В.Визгерт, И.М.Тучапский. *Ж. орган. химии*, 11, 1886 (1975).
25. А.В.Иогансен. *Опт. и спектр.*, 16, 813 (1964).
26. Ю.И.Наумов, Н.Л.Магдеева. В сб. "Физические свойства органических веществ и их связь со строением и структурой", М., 1973, 206.
27. Ю.И.Наумов, В.И.Минкин. *Ж. физ. химии*, 40, №10, 2560 (1966).
28. F.G.Borzdvel, G.D.Coopez. *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1058 (1952).
29. В.А.Пальм. *Успехи химии*, 30, 1092 (1961).
30. Ю.И.Наумов, В.А.Измаильский. *ДАН СССР*, 163, №6, 1404 (1965).
31. А.А.Неймышева, В.И.Савчук, И.Л.Кнунянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1968, №12, 2730.
32. И.П.Лисица, И.Н.Халимонова, В.Л.Стрижевский. *ДАН СССР*,

I45, I262 (I962).

33. М.П.Лисица, В.Н.Малинко. Укр. фізичн. ж., 3, 482 (I958).

34. А.Ф.Мальнев, И.М.Дивилева. В сб. "Спектроскопия. Методы и применение", М., "Наука", I973, I62.

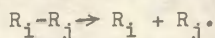
ЭФФЕКТЫ СТРОЕНИЯ В КИНЕТИКЕ ГАЗОФАЗНОГО ГОМОЛИЗА *

В.А.Палым, Р.Я.Жиоб

Тартуский государственный университет, кафедра
органической химии, г.Тарту, Эст.ССР

Поступило 10 сентября 1981 г.

Изложены общие результаты статистической обработки кинетических данных для мономолекулярной газофазной гомолитической диссоциации по схеме:



Установлено отсутствие изокинетической зависимости между величинами $\lg A$ и E . Показана применимость принципа аддитивности по обоим радикалам R_1 и R_j к энтальпиям образования и энтропиям активированного состояния. Для энергий (энтальпий) активации соблюдается соотношение:

$$E(\Delta H^\ddagger) = \Delta H^\ddagger_{R_1} + \Delta H^\ddagger_{R_j} - \Delta H^\circ_{OR_1R_j},$$

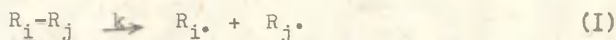
где $\Delta H^\ddagger_{R_1}$ и $\Delta H^\circ_{OR_1R_j}$ - энтальпии образования свободных радикалов в активированном состоянии и исходного соединения при $0^\circ K$, соответственно. Описана методика оценки энтальпий образования свободных радикалов как в приближении постоянного среднего эффективного состояния предэкспоненциального множителя, так и с учетом зависимости энтропии активации от природы радикалов R_1 и R_j . Описана параметризация уравнений, отражающих влияние эффектов заместителей на энтальпии образова-

* Текст доклада на XII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Баку, сентябрь, 1981 г.

ния свободных радикалов, аналогичных уравнениям, применимым к описанию энтальпий образования ковалентно построенных соединений. Описана параметризация зависимости вкладов радикалов R_i и R_j , представляющих собой замещенные метилы, в энтропию активации, от эффектов заместителей.

Описана вычислительная схема для оценки величин констант скорости газофазной гомолитической диссоциации от строения исходного соединения, представленного в виде двух фрагментов, соединенных разрывающейся связью и от температуры.

Газофазный гомолиз согласно схеме:



представляет одно из простейших химических превращений. Эта реакция может играть роль инициирующей стадии для более сложных цепных процессов. Полное количественное описание последних может потребовать знания в том числе и значений констант скоростей реакций типа (I). При достаточно высоком давлении эти реакции мономолекулярны и каждая из них может быть охарактеризована константой скорости первого порядка, зависящей от температуры^{1, 2}. Последняя обычно описывается уравнением Аррениуса.

Экспериментальное определение указанных констант скорости k представляет в большинстве случаев достаточно сложную задачу и может быть сопряжено со значительными погрешностями³. За все время исследования кинетики реакций типа (I) измерены константы скорости и их температурные зависимости для нескольких сот различных сочетаний R_i и R_j . При этом общее число разных радикалов-заместителей, представленных в этих сочетаниях, достигает 100. Имея в виду, что даже это число радикалов служит основой для 4950 разных комбинаций, следует признать актуальность поиска методов вычислительной оценки величин k .

Нами изучена возможность построения и параметризации соответствующей вычислительной схемы, исходя из приведенных в

литературе экспериментальных данных (всего для 236 реакций). Последние заимствованы из таблиц В.И. Веденеева и А.А. Кибкало³ и дополнены данными из более поздних публикаций. Для некоторого числа реакций имеются параллельные независимые данные, позволяющие судить о степени точности, достигаемой при экспериментальном определении k и вычислении исходя из этого активационных параметров. По понятным причинам относительно умеренные погрешности в величинах k сопряжены со значительными неопределенностями в соответствующих активационных параметрах. В качестве достаточно характерного примера в Таблице I приведены данные для реакции гомолиза этана с образованием двух метильных радикалов. Видно, что независимые параллельные данные относятся с большой вероятностью к одному и тому же процессу, средние значения устойчивы по отношению к значительному расширению выборки данных, а отклонения от средних значений характеризуются нормальным статистическим распределением. В то же время даже те значения $\lg A$ и E , которые соответствуют выборке наиболее самосогласованных, с точки зрения значений k данных, характеризуются большим разбросом параллельных значений. Поэтому во всех случаях отсутствия параллельных независимых данных, а таких случаев большинство, значения активационных параметров могут оказаться весьма неопределенными. Следует также обратить внимание на неудовлетворительные результаты совместной обработки всех имеющихся для данной реакции данных в координатах уравнения Аррениуса (вариант 3. из Таблицы I).

Поскольку лишь для относительно небольшого числа реакций имеются достаточно представительные выборки параллельных данных, то наиболее корректным подходом к решению поставленной проблемы представляется статистическая обработка по-возможности более широкой совокупности данных в рамках разных разумных гипотез об эффектах строения на величины $\lg A$ и E , осуществляя во всех случаях исключение значимо отклоняющихся точек.

В случае величин E или ΔH^\ddagger формулировка и проверка таких гипотез не сопряжено с особыми трудностями. К сожалению, иначе обстоит дело в случае величин $\lg A$. Отсутствие параллельных данных для большого количества реакций при-

водит к тому, что неопределенность этих величин для той или иной отдельной реакции сопоставима с общим диапазоном изменения наблюдаемых значений IgA , расположенных, в основном, в промежутке от 12 до 18 (6 логарифм. единиц). Из таблицы I видно, что для гомолиза этана параллельные значения IgA перекрывают диапазон почти 3-х логарифмических единиц. Это далеко не предел. Для реакции гомолиза нитробензола на фенильный и нитрорадикалы для IgA приведены значения 12,6 и 17,3 (соответствующие величинам E равны 53,4 и 69,7 ккал/моль). Тем не менее обе эти величины относятся, скорее всего, к названному процессу, поскольку соответствующие значения Igk_{700° , равные -4,07 и -4,46 не слишком отличаются друг от друга (ср. с данными из Таблицы I).

По указанной причине трудно надеяться на выявление, исходя из существующих данных, полной картины зависимости IgA от строения гомолизирующихся молекул.

В принципе может реализоваться одна из нижеперечисленных трех возможностей:

1. Истинные значения IgA не зависят от строения и рассматриваемый тип реакций принадлежит к числу изоэнтропийных.

2. Между IgA и E соблюдается линейность и мы имеем дело с изокинетическим типом реакций.

3. Значения IgA и E полностью независимы друг от друга и по разному зависят от строения.

Для истинной энергии или энтальпии активации D логично принять следующую гипотезу о зависимости этой величины от природы R_1 и R_j :

$$D_{ij} = \Delta H_{R_1}^\ddagger + \Delta H_{R_j}^\ddagger - \Delta H_{OR_1R_j}^0 \quad (2)$$

Это уравнение предполагает отсутствие взаимодействия образующихся свободных радикалов в активированном состоянии (принцип аддитивности). Через ΔH_R^\ddagger обозначены энтальпии образования указанных радикалов в активированном состоянии, через $\Delta H_{OR_1R_j}^0$ - стандартная энтальпия образования соединения R_1R_j при $0^\circ K$. Следовательно, для радикалов-заместителей R_1 и R_j предполагается неизменность внутрен-

них температурных составляющих для энтальпии в процессе активации.

Уравнение (2) отражает зависимость D_{ij} от природы радикалов-заместителей и открывает возможность для вычисления величин ΔH_R^\ddagger для свободных радикалов в активированном состоянии. Если число разных сочетаний радикалов, для которых известны оценки значений D_{ij} , существенно превышает число разных радикалов, охваченных этими сочетаниями, а величины $\Delta H_{OR_1R_j}^\ddagger$ либо известны, либо могут быть вычислены, то соблюдение уравнения (2) может быть проверено и величины ΔH_R^\ddagger и их стандартные отклонения определены путем применения техники мультилинейного регрессионного анализа в координатах уравнения (2).

В целях проверки соблюдения изокINETической зависимости осуществлялась линейная регрессия в координатах $\lg kT_2$ и $\lg kT_1$ для разных пар T_2 и T_1 . Во всех случаях наклон x зависимости $\lg kT_2$ от $\lg kT_1$ неотличим от величины отношения T_1/T_2 , что формально соответствует частному случаю изокINETичности. В случае $T_1 = 700^\circ$ и $T_2 = 800^\circ$ К для совокупности из 350 независимых пар коррелируемых величин $x = 0,877 \pm 0,002$, $T_1/T_2 = 0,875$, при стандартном отклонении $s = 0,21$. Среднее эффективное значение $\lg a_0 = 14,64 \pm 0,044$ при диапазоне изменения обоих коррелируемых величин в 30 логарифмических единиц. Из этого результата следует, что 95% значений $\lg a$ для охваченных обработкой реакций лежит в промежутке $14,64 \pm 3,4$, то есть от 11,2 до 18, а две трети - в промежутке $14,64 \pm 1,7^*$. Тем не менее в статистическом плане и в чисто-вычислительных целях может оказаться целесообразным предварительный пересчет первичных данных исходя из указанного значения $\lg a_0$, согласно формуле:

$$D = E + 2,3RT(\lg a_0 - \lg a + \lg n) \quad (3)$$

где n - статистический фактор.

* Авторы выражают искреннюю признательность Г.Б.Манедису за указание, что установленная таким образом "изокINETичность" вполне согласуется с истинной, не зависящей от E вариацией $\lg a$ в широком диапазоне.

Например, параллельные значения вычисленных таким образом для выборки данных из 5 источников из Таблицы I приводят к средней величине $D_{\text{ср}} = 79,49 \pm 1,10$ при соответствующем $E_{\text{ср}} = 86,3 \pm 4,5$. Подстановка в уравнение (3) вместо $\lg A_0$ среднего для указанной выборки значения $\lg A_{\text{ср}} = 16,25$ приводит к результату $D_{\text{ср}} = 86,74 \pm 0,92$. Как видно, при замене величины $\lg A_0 = 14,64$ заметно отличающимся от нее средним значением для данной реакции, разброс вычисленных величин D уменьшается мало, хотя в величину $D_{\text{ср}}$ при этом и вносится существенное изменение.

Указанный пример иллюстрирует общее увеличение статистической самосогласованности первичных величин энергий активации в результате пересчета согласно уравнению (3). По этой причине, хотя и чисто формальное, принятие изоэнтропийной модели может оказаться полезным в чисто-расчетном аспекте.

Более строгая методика проверки соблюдения изокинетической зависимости подтверждает отмеченное отсутствие линейности или даже тенденции к такой линейности между величинами $\lg A$ и E .

Эффективные значения ΔH_R^\ddagger могут быть оценены исходя из комбинаций уравнений (2) и (3), осуществляя мультилинейный регрессионный анализ в координатах следующего уравнения:

$$\Delta H_{R_i}^\ddagger + \Delta H_{R_j}^\ddagger = D_{ij} + \Delta H_{OR_1 R_j}^0 \quad (4)$$

в котором D_{ij} дается уравнением (3).

Такая обработка данных была осуществлена как для полной выборки данных 98 разных радикалов, так и для частной выборки, соответствующей разным комбинациям из 15 наиболее представленных радикалов-заместителей. Аналогичным образом обрабатывались величины приведенных в литературе энергий активации, подставляя в уравнение (4) $D_{ij} = E_{ij}$. Полученные при этом результаты приведены в Таблицах 2 и 3. Видно, что привлечение пересчитанных, согласно уравнению (3), величин D_{ij} действительно приводит к некоторому улучшению статистических показателей, по сравнению с результатом использова-

ния оригинальных значений E_{ij} .

В рамках теории активированного состояния величина k для мономолекулярной реакции дается выражением:

$$\begin{aligned} \lg k &= \lg(k'/h) + \lg T + \Delta S^\ddagger/2,3R - \Delta H^\ddagger/2,3RT = \\ &= \lg(ek'/h) + \lg T + \Delta S^\ddagger/2,3R - E/2,3RT, \end{aligned} \quad (5)$$

где k' - константа Больцмана, h - постоянная Планка, E - экспериментальная энергия активации, вычисленная в координатах уравнения Аррениуса, $\Delta H^\ddagger = E - RT$ - энтальпия активации, ΔS^\ddagger - энтропия активации.

Для величины ΔS^\ddagger логично испытать гипотезу об аддитивности:

$$\Delta S_{ij}^\ddagger = \Delta S_{R_i}^\ddagger + \Delta S_{R_j}^\ddagger, \quad (6)$$

где $\Delta S_{R_i}^\ddagger = S_{R_i}^\ddagger - S_{R_i}^\circ$, $S_{R_i}^\ddagger$ - энтропия свободного радикала в активированном состоянии, $S_{R_i}^\circ$ - аддитивный инкремент энтропии для заместителя R в исходном соединении. Известно, что для соединений типа R_j-R_j аддитивность энтропии соблюдается в хорошем приближении⁵.

Для статистической обработки первичных данных получается в таком случае уравнение:

$$\begin{aligned} \Delta H_{R_i}^\ddagger + \Delta H_{R_j}^\ddagger - T \Delta S_o^\ddagger - T \Delta S_{R_i}^\ddagger - T \Delta S_{R_j}^\ddagger &= \Delta H_{OR_1R_j}^\circ + \\ &+ E_{ij} + 2,3RT(\lg n_{ij} - \lg A_{ij} + \lg T) \end{aligned} \quad (7)$$

Мультилинейная регрессионная обработка в координатах уравнения (7) данных при трех температурах для каждой реакции (миним. и максим. для изученного температурного интервала) приводит к относительно большой точности описания - $s = 0,54(2,05)$ ккал/моль для 14 радикалов, 32(35) реакций и 199(300) уравнений (в скобках указаны значения для исходной выборки, до начала процедуры исключения значимо отклоняющихся точек). К сожалению, при этом наблюдается большой эффект "перекачки" между значениями искоемых $\Delta H_{R_i}^\ddagger$ и $\Delta S_{R_i}^\ddagger$ для каждого радикала, обусловленный недос-

точно широкими пределами вариации температуры для отдельных реакций. Во избежание одновременной параметризации значений ΔH_R^\ddagger и ΔS_R^\ddagger , использовался итерационный подход по переменной параметризации, путем последовательного осуществления следующих процедур:

1. Мультилинейный регрессионный анализ в координатах уравнения:

$$\Delta S_{R_1}^\ddagger + \Delta S_{R_j}^\ddagger = 2,3R(\lg A_{1j} - \lg n_{1j} - \lg(ek'T_{cp}/h)) \quad (8)$$

В результате оцениваются значения ΔS_R^\ddagger .

2. Вычисление, исходя из полученных таким образом значений ΔS_R^\ddagger , скорректированных значений $\lg A_{1j}$ и E_{1j} :

$$\lg A_{1j}(kopp) = \lg(ek'/h) + \lg T_{cp} + (\Delta S_{R_1}^\ddagger + \Delta S_{R_j}^\ddagger)/2,3R \quad (9)$$

$$E_{1j}(kopp) = E_{1j} + 2,3RT_{cp}(\lg A_{1j}(kopp) - \lg A_{1j} + \lg n_{1j}) \quad (10)$$

3. Мультилинейный регрессионный анализ в координатах уравнения (оценка ΔH_R^\ddagger):

$$\Delta H_{R_1}^\ddagger + \Delta H_{R_j}^\ddagger = E_{1j}(kopp) - RT_{cp} + \Delta H_{OR_1H_j}^0 \quad (11)$$

4. Вычисление новых скорректированных значений E_{1j} и $\lg A_{1j}$:

$$E_{1j}(kopp) = \Delta H_{R_1}^\ddagger + \Delta H_{R_j}^\ddagger - \Delta H_{OR_1R_j}^0 - RT_{cp} \quad (12)$$

$$\lg A_{1j}(kopp) = \lg A_{1j} + (E_{1j}(kopp) - E_{1j})/2,3RT_{cp} \quad (13)$$

В результате первого цикла указанных вычислений получаются нулевые приближения величин ΔS_R^\ddagger и ΔH_R^\ddagger .

В начале второго итерационного цикла в систему уравнений (8) подставляются значения $\lg A_{1j}(kopp)$ из (13) и т.д.

При мультилинейном регрессионном анализе (процедуры 1. и 3.) осуществлялось исключение строк, приводящих к значимым отклонениям.

Результаты реализации описаний итерационной процедуры

для I4 многократно представленных радикалов отражены в Таблицах 2. и 3. Удовлетворительная самосогласованность достигалась уже после второго итерационного цикла. Полученные при этом значения искомых величин представляются вполне разумными. Галогены характеризуются нулевыми значениями $\Delta S_{R.}^\ddagger$ и, в случае Br и I, представленных более чем одним уравнением, значения $\Delta H_{R.}^\ddagger$ близки к известным величинам, оцененным из ΔH_0° для молекул Br_2 и I_2 и энергий диссоциации D_0 . Оценки $\Delta S_{R.}^\ddagger$ для упомянутых I4 радикалов, отличающиеся от эффективного среднего значения в 2,25 энтр. ед., соответствующего величине $lgA_0 = 14,64$, могут считаться статистически обоснованными. К сожалению, большая неопределенность единичных значений lgA лишает нас возможности реальной оценки значений $\Delta S_{R.}^\ddagger$ для тех радикалов, которые представлены лишь одной единственной комбинацией типа R_1R_j .

В таблице 4. представлены вторичные значения $\Delta S_{R.}^\ddagger$ и $\Delta H_{R.}^\ddagger$, вычисленные для таких радикалов, которые не вошли в число упомянутых I4, но также представленных несколькими независимыми реакциями, соответствующими комбинациям с радикалами из Таблицы 3. Видно, что для 7 радикалов из Таблицы 3 и двух из Таблицы 4 (подчеркнуты) оценки $\Delta H_{R.}^\ddagger$ с учетом вариации значений lgA , обусловленных непостоянством величин $\Delta S_{R.}^\ddagger$, с одной стороны, и полученных исходя из величины $lgA_0 = 14,64$, с другой стороны, различаются более чем на 1 ккал/моль.

Таким образом, при вычислении величин lgk могут быть использованы либо величины $\Delta H_{R.}^\ddagger$, полученные путем использования эффективного среднего значения $lgA_0 = 14,64$ (обозначим эти величины через $E_{R.}$), либо "истинные" значения $\Delta H_{R.}^\ddagger$, сопряженные с соответствующими величинами $\Delta S_{R.}^\ddagger$. Хотя последние, в принципе, более предпочтительны, они не могут быть уточнены для ряда радикалов-заместителей из-за нехватки и недостаточной точности соответствующих экспериментальных данных.

Можно показать, что значения $E_{R.}$ и $\Delta H_{R.}^\ddagger$ связаны друг с другом посредством следующей зависимости:

$$E_R = \Delta H_R^\ddagger + T_e \cdot 10^{-3} (\Delta S^\circ - \Delta S_R^\ddagger), \quad (I4)$$

где $\Delta S^\circ = 2,3R(\lg A_0 - \lg(ek'/n) - \lg T_e)/2$

равна половине энтропии активации, соответствующей эффективному среднему значению $\lg A_0$, T_e - некая усредненная температура для выборки данных, исходя из которой оценена величина ΔS_R^\ddagger .

Величины ΔH_{ORiRj}° могут быть оценены в рамках вычислительной схемы для энтальпий образования соединений, учитывающей вклады внутримолекулярных взаимодействий⁵. Для четырехзамещенного метана

$$\begin{aligned} \Delta H_{OX_1X_2X_3X_4}^\circ &= \Delta H_{OCH_4}^\circ + \sum_i \Delta H_{OX_i}^\circ + \varphi_{CH_3} \sum_i \varphi_{X_i} + \\ &+ A \sum_i \sum_j \left\{ \varphi_{X_i} \varphi_{X_j} \right\} + B \sum_{i < j} \sum_{j < k} \left\{ \varphi_{X_i} \varphi_{X_j} \varphi_{X_k} \right\} + C \left\{ \prod_i \varphi_{X_i} \right\} + \\ &+ \alpha^* z_C^* \sum_i \sum_j G_{X_i}^* G_{X_j}^* - n_{FF} \cdot 5 \text{ (ккал/моль)}, \end{aligned} \quad (I5)$$

где $\Delta H_{OX_i}^\circ$ - аддитивные вклады заместителей X_i , φ_{CH_3} , φ_{X_i} - константы заместителей, отражающие их способность к φ -взаимодействию (масштабная постоянная приравнена к 1 ккал/моль), $A = -0,200$, $B = 0,0196$ и $C = -0,002$ - постоянные, определяющие вклады взаимодействий высшего порядка через атом C в энергию φ -взаимодействия, $G_{X_i}^*$ - индуктивные константы заместителей, α^* - масштабная постоянная для индуктивного взаимодействия, z_C^* - индуктивный трансмиссионный коэффициент для атома C, n_{FF} - число попарных взаимодействий между атомами фтора в качестве заместителей X_i .

Для замещенных метилов константы заместителей вычисляются по формулам:

$$\begin{aligned} \varphi_{X_1X_2X_3C} &= \varphi_{CH_3} + A \sum_i \varphi_{X_i} + B \sum_{i < j} \varphi_{X_i} \varphi_{X_j} + \\ &+ C \prod_i \varphi_{X_i} \end{aligned} \quad (I6)$$

$$\sigma_{X_1 X_2 X_3}^* = z_C^* \sum_1 \sigma_{X_1}^* \quad (I7)$$

Величины произведений, взятые в фигурные скобки, приравниваются к нулю, если все соответствующие заместители X_i - суть атомы галогена. Это отражает общее правило: взаимодействие между атомами галогена, связанными с одним и тем же атомом sp^3 - углерода, отсутствует. Это правило следует иметь в виду также и в случае величин σ^* и ρ для замещенных метилов, если последние связаны с атомом галогена.

В случае полигалогензамещенных метилов к правой части уравнения (I7) вводится поправка Δ_{Hal} для учета неаддитивности:

$$\Delta_{Hal} = - 0,0275(N_{Hal} - 1) \sum_1 2^{(4 - n_{X_i})}, \quad (I8)$$

где N_{Hal} - число атомов галогена в качестве заместителей X_i , n_{X_i} - порядковый номер галогена в последовательности F, Cl, Br и I.

Комбинация уравнений (I5), (I6) и (I7) позволяет вычислить значение ΔH_0° для любого полизамещенного алкана, если известны соответствующие константы заместителей.

Выделяя вклад взаимодействия $I_{R_i R_j}$ между заместителями R_i и R_j в исходном соединении, можно записать:

$$\Delta H_{OR_i R_j}^\circ = \Delta H_{OR_i}^\circ + \Delta H_{OR_j}^\circ + I_{R_i R_j} \quad (I9)$$

и

$$I_{R_i R_j} = \rho_{R_i} \rho_{R_j} + \alpha \sigma_{R_i}^* \sigma_{R_j}^* \quad (20)$$

Вместо ΔH_R^\ddagger могут быть параметризованы и использованы величины

$$\Delta \Delta H_R^\ddagger = \Delta H_R^\ddagger - \Delta H_{OR-}^\circ \quad (2I)$$

представляющие собой разности между энтальпией образования свободного радикала и аддитивным инкрементом для соответ-

вующего заместителя. В таком случае уравнение (4) сводится к следующей зависимости:

$$\Delta\Delta H_{R_1}^\ddagger + \Delta\Delta H_{R_j}^\ddagger = D_{ij} + I_{R_1 R_j} \quad (22)$$

Величины $\Delta\Delta H_R^\ddagger$ удобны при рассмотрении эффектов строения для радикалов $R\cdot$, поскольку в них сокращаются аддитивные вклады для всех заместителей, связанных со свободно-радикальным центром.

Наибольший интерес представляет вычисление величин ΔH_R^\ddagger или $\Delta\Delta H_R^\ddagger$ и ΔS_R^\ddagger для замещенных метильных радикалов. Используя параметры и правила вычислительной схемы для расчета величин ΔH_0° для полизамещенных алканов, путем соответствующей статистической обработки данных показано, что величины $\Delta\Delta H_R^\ddagger$ для радикалов $X_1 X_2 X_3 C\cdot$ описываются уравнением:

$$\begin{aligned} \Delta\Delta H_{X_1 X_2 X_3 C\cdot}^\ddagger = & \Delta\Delta H_{CH_3}^\ddagger + (\psi_C - \psi_{CH_3}) \sum_i \psi_{X_i} + \\ & + 0,200 \sum_{i < j} \left\{ \psi_{X_i} \psi_{X_j} \right\} - 0,0196 \left\{ \psi_{X_1} \psi_{X_2} \psi_{X_3} \right\} + \\ & + \alpha^* \psi_C^* \sum_i \sigma_{X_i}^* + N_{=} \psi_{=} + N_{CN} \psi_{CN} + N_{NO_2} \psi_{NO_2} \end{aligned} \quad (23)$$

Через ψ_C и ψ_C^* обозначены соответствующие константы заместителей для свободно-радикального центра $\dot{C}\cdot$. $\psi_{=}$, ψ_{CN} и ψ_{NO_2} обозначают энергии резонанса π -электронных систем (ненасыщенных и ароматических), циано- и нитрогруппы с этим центром. $N_{=}$, N_{CN} - числа π -электронных систем или цианогрупп у последнего. N_{NO_2} равно единице, если с центром $\dot{C}\cdot$ связаны одна или несколько нитрогрупп и нулю, если таковые отсутствуют.

Величины ΔS_R^\ddagger для замещенных метилов описываются уравнением:

$$\Delta S_{X_1 X_2 X_3 C\cdot}^\ddagger = \Delta S_{CH_3}^\ddagger + \gamma_p \quad (24)$$

где γ - параметр, p - число попарных взаимодействий между заместителями X_i .

Следует отметить, что вследствие практического равен-

ства индукционных трансмиссионных коэффициентов $z_C^{\text{м}}$ и $z_C^{\text{н}}$, соответствующее слагаемое в уравнении (23) опущено.

При параметризации схемы с $\lg A_0 = 14,64$ использовались данные при $T_{\text{ср}}$ для каждого независимого комплекта $\lg A$, E и $\Delta H_{\text{OR}_1\text{R}_j}^{\text{о}}$ или $I_{\text{R}_1\text{R}_j}$. В случае схемы с учетом вариации энтропии активации привлекались данные при $T_{\text{мин}}$, $T_{\text{ср}}$ и $T_{\text{макс}}$, то есть для минимальной, средней и максимальной температуры изученного температурного интервала. Результаты параметризации отражены в Таблице 5. Из последней видно, что значения $\Delta H_{\text{CH}_3}^{\text{н}}$ и резонансных параметров для двух схем различаются незначительно. Различия в величинах ψ_C и $\alpha_{\text{с}}^*$ частично компенсируются. Такая близость параметров для обеих альтернативных схем вполне понятна исходя из соображений, приведенных выше.

Что касается величин стандартного отклонения для обеих схем, то они несопоставимы, поскольку в случае первой из них использовались данные только при $T_{\text{ср}}$. В широком интервале температур схема, учитывающая непостоянство энтропии активации, должна обладать заметным преимуществом. В качестве иллюстрации в Таблице 6 сопоставлены экспериментальные данные для реакции распада тетранитрометана с результатами вычислений в рамках обеих схем. Как видно, величины $\lg k$ при крайних температурах, вычисленные в рамках схемы с учетом вариации энтропии активации (№ 6 Табл. 6) расположены заметно ближе к усредненным экспериментальным значениям (№ 3 и 4), чем соответствующие значения, вычисленные в рамках схемы с $\lg A_0 = 14,64$. Для середины изученного температурного интервала обе схемы приводят к близким значениям $\lg k$.

В рамках схемы с $\lg A_0 = 14,64$ возможен также учет эффектов заместителей в случае замещенных алкокси-радикалов, алкилзамещенных ртутных радикалов и для реакций распада перекисей и азосоединений в рамках использования следующих уравнений:

$$\Delta H_{\text{XO}}^{\text{н}} = 5,55 + 5,42\sigma_{\text{X}}^{\text{м}} - 21,3N_{\text{=}} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} D_{\text{X}_1\text{O-OX}_j} &= 18,6 + 1,71(\psi_{\text{X}_1} + \psi_{\text{X}_j}) + 3,78(\sigma_{\text{X}_1}^{\text{м}} + \sigma_{\text{X}_j}^{\text{м}}) + \\ &- 0,383\sigma_{\text{X}_1}^{\text{н}}\sigma_{\text{X}_j}^{\text{н}} - 21,3(N_{\text{=X}_1} + N_{\text{=X}_j}) \end{aligned} \quad (26)$$

$$\Delta \Delta H_{\text{RHg}}^{\#} = -5,8 + 8,9^{\circ}\text{R} \quad (27)$$

$$D_{X_1-N-NX_j} = 11,5 + \Delta \Delta H_{X_1}^{\#} + 2,17^{\circ}\text{R}_{X_j} - 4,73^{\circ}\text{R}_{X_1} + \\ + 4,03(G_{X_j}^{\pi} - G_{X_1}^{\pi}) - 0,932G_{X_j}^{\pi} - 0,38G_{X_1}^{\pi} \quad (28)$$

Значение $N_{=}$ равно единице или нулю для способного к резонансному взаимодействию π -электронной системы и неспособного к резонансу заместителя, соответственно.

Описанные вычислительные схемы реализованы в программе для ЭВМ, позволяющей автоматический расчет констант скоростей для реакций гомолитической диссоциации в зависимости от строения радикалов-заместителей и температуры.

Статистическая обработка данных осуществлялась при помощи составленных нами программ мультилинейного регрессионного анализа с автоматическим исключением строк на разных уровнях значимости и исключением незначимых параметров.

Более подробное описание методики и результатов обработки данных будет опубликовано особо.

Описанный выше подход может быть успешно распространен на реакции радикального замещения в газовой фазе.

Таблица I

Данные для реакции $\text{CH}_3 - \text{CH}_3 \rightarrow 2\text{CH}_3 \cdot$

1. Выборка из 5 наиболее взаимосогласующихся источников
2. Выборка из всех имеющихся II источников
3. Результаты совместной обработки в координатах уравнения Аррениуса всех данных из II источников
4. Из средних значений $\lg A$ и E для 5 источников
5. Из средних значений $\lg k_T$ для 5 источников

В скобках указаны диапазоны изменения параллельных данных.

Продолжение таблицы I

№ III	Усредненные значения		$-\lg k_T$	$\lg A$	E
	800°K	940°K	1100°K	сек ⁻¹	ккал/моль
1.	7,33 \pm 0,25 (7,2 -7,6)	3,80 \pm 0,12 (3,7 -4,0)	0,92 \pm 0,16 (0,8 -1,1)	16,25 \pm 1,04 (14,7 -17,5)	86,3 \pm 4,5 (79,3-91,7)
2.	7,39 \pm 0,65 (6,2 -8,8)	3,90 \pm 0,62 (2,8 -5,2)	1,00 \pm 0,62 (-0,1-2,3)	16,05 \pm 0,96 (14,7 -17,5)	85,8 \pm 3,4 (79,3-91,7)
3.	7,61 \pm 0,42	4,24 \pm 0,42	1,44 \pm 0,42	15,01 \pm 0,60	82,8 \pm 2,5
4.	7,3	3,8	0,9	-	-
5.	-	-	-	16,2	86,0

Таблица 2

Результаты обработки данных в координатах уравнения(4)

NE - число независимых уравнений (строк).

NRD - число разных радикалов-заместителей.

NRN - число разных реакций (сочетаний R_1 и R_j).

σ - стандартное отклонение в ккал/моль.

Приведены результаты для конечной выборки строк, после исключения значимо отклоняющихся. Данные для исходной выборки указаны в скобках.

Определение величины D_{ij}	NE	NRD	NRN	σ
Уравн.(3), все данные	231(281)	93(98)	125(138)	1,10(3,1)
То же, для 15 наиболее представленных радика- лов	90(111)	15(15)	34(36)	1,30(2,6)
$D_{ij} = E_{ij}$	69(100)	14(14)	34(35)	1,34(3,8)
Интерационная процеду- ра	74(100)	14(14)	31(35)	0,91(2,4)

Таблица 3

Значения ΔH_R^\ddagger и ΔS_R^\ddagger для свободных радикалов.

В скобках указывается число независимых уравнений, использованных для вычисления данной величины.

Для атома водорода приняты значения $\Delta H_H^\ddagger = 51,6^6$ и $\Delta S_H^\ddagger = 0$.

ΔH_R^\ddagger ккал/моль		ΔS_R^\ddagger энтр. ед.			
R.	Из ΔH_O^\ddagger и D_O для двух-атомных молекул	В координатах ур. (4) D_{ij} соглас- но ур. (3)	Итерационная процедура $D_{ij} = E_{ij}$		
Cl	28,59	27,4 \pm 1,2	20,1 \pm 1,4(I)	24,4 \pm 1,0(I)*	-0,02 \pm 1,2
Br	28,18	30,0 \pm 0,7	23,5 \pm 0,8(4)	27,8 \pm 0,6(3)*	-0,06 \pm 0,7
I	25,63	29,3 \pm 0,5	24,9 \pm 0,6(7)	26,3 \pm 0,4(7)*	0,3 \pm 0,5
\underline{NH}_2	-	44,8 \pm 0,3(7)	38,6 \pm 0,4(3)	37,1 \pm 0,3(3)	-3,2 \pm 0,3
\underline{NO}_2	-	7,2 \pm 0,3(48)	8,6 \pm 0,4(6)	7,3 \pm 0,2(I2)	3,6 \pm 0,3
\underline{SH}	-	18,7 \pm 0,7(4)	13,3 \pm 0,7(4)	13,6 \pm 0,5(4)	-3,8 \pm 0,6
\underline{CH}_3O	-	4,2 \pm 0,3(I0)	4,4 \pm 0,3(6)	3,6 \pm 0,2(5)	2,9 \pm 0,3
$\underline{C_2H_5O}$	-	-2,2 \pm 0,2(2I)	-4,4 \pm 0,2(I5)	-4,5 \pm 0,2(II)	-1,6 \pm 0,2
$\underline{CH_3}$	-	31,9 \pm 0,2(8I)	34,1 \pm 0,2(25)	32,0 \pm 0,1(28)	3,1 \pm 0,2
$\underline{C_2H_5}$	-	25,2 \pm 0,4(2I)	26,1 \pm 0,4(I0)	25,7 \pm 0,3(II)	3,3 \pm 0,4
$\underline{(CH_3)_2CH}$	-	17,1 \pm 0,3(I4)	20,8 \pm 0,4(7)	19,3 \pm 0,3(6)	4,5 \pm 0,4
$\underline{(CH_3)_3C}$	-	10,4 \pm 0,3(I4)	13,1 \pm 0,4(7)	14,7 \pm 0,3(I0)	7,5 \pm 0,3
$\underline{CH_2=CHCH_2}$	-	40,9 \pm 0,5(8)	40,2 \pm 0,5(7)	37,4 \pm 0,4(8)	-0,9 \pm 0,5
$\underline{C_6H_5CH_2}$	-	51,8 \pm 0,4(7)	49,6 \pm 0,5(I2)	50,1 \pm 0,3(II)	1,9 \pm 0,4

* Вычислено исходя из нулевого значения соответствующего ΔS_R^\ddagger .

Таблица 4

Сопоставление разных оценок величин ΔH_R^\ddagger для менее представленных радикалов, встречающихся более чем в одной комбинации типа $R_i R_j$.

Статистически ненадежные значения приведены в скобках.

№ III	R·	Вторичные значения,ис- ходя из результатов применения итерационной процедуры для наиболее представленных радика- лов из Таблицы 3		Ур. (4), D_{ij} по ур.(3)	
				Полная вы- борка дан- ных	Вторичные значения, исходя из результата- тов для 15 радикалов
		ΔS_R^\ddagger энтр. ед.		ΔH_R^\ddagger , ккал/моль	
I	FO	4,8 \pm 1,4	28,3 \pm 0,I	28,2 \pm 0,8	28,3 \pm 0,I6
2	C ₃ H ₇ O	0,8 \pm 0,I	-8,5 \pm 0,I	-8,0 \pm 0,7	-10,9 \pm 0,2
3	(CH ₃) ₃ CO	5,8 \pm 0,4	-15,I \pm 0,I	-15,9 \pm 0,2	-15,9 \pm 0,2
4	F ₂ N	3,9 \pm I,0	8,7 \pm 0,2	8,6 \pm 0,4	8,6 \pm 0,0
5	$\frac{C_6H_5NH}{NO}$	-4,7 \pm 0,2	55,0 \pm I,5	60,0 \pm 0,65	59,8 \pm I,4
6		3,8 \pm I,0	20,5 \pm 0,3	21,2 \pm 0,48	24,3 \pm I,5
7	CH ₃ Cd	-11,5 \pm I,3	41,7 \pm 0,6	53,8 \pm 0,65	53,7 \pm I,37
8	CH ₂ Cl [≡]	(-2,0)	(22,7)	28,3 \pm I,3	28,0
9	C ₆ H ₅	(2,9 \pm 9,I)	73,2 \pm 0,8	73,4 \pm 0,6	74,I \pm 0,6
10	CH ₃ CO	(I,7 \pm 3,4)	(-8,8 \pm 3,4)	-5,8 \pm 0,4	77,7 \pm 3,5

* Присутствует только в одной единственной комбинации типа $R_i R_j$.

Таблица 5

Параметры уравнений (23) и (24).

При параметризации значения $I_{R_i R_j}$ вычислялись согласно уравнению (20) и использовались следующие значения:

$$\alpha^* = 1,37 \text{ ккал/моль}$$

$$\delta_{NO_2}^* = 4,5$$

$$\Delta H_{OCH_3}^0 = \Delta H_{OCH_4}^0 = -15,9 \text{ ккал/моль}$$

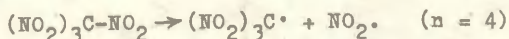
$$\gamma_{CH_3} = 3,94$$

Параметр	Значение для варианта с $lg A_0 = 14,64$	Значение для варианта с учетом вариации энтропии активации
$\Delta H_{CH_3}^{\ddagger}$ (ккал/моль)	$48,0 \pm 0,2^*$	$47,6 \pm 0,2^*$
$\gamma_{C.}$	$2,19 \pm 0,10^*$	$2,55 \pm 0,04^*$
$\alpha_{C.}^*$	$1,54 \pm 0,05$	$1,34 \pm 0,04$
$\gamma = \delta_{C.}^*$ (ккал/моль)	$-8,9 \pm 0,2$	$-9,5 \pm 0,2$
γ_{CN} (ккал/моль)	$-5,6 \pm 0,7$	$-7,3 \pm 0,7$
γ_{NO_2} (ккал/моль)	$-4,4 \pm 0,5$	$-5,1 \pm 0,3$
$\Delta S_{CH_3}^{\ddagger}$ (энтр. ед.)	-	$3,2 \pm 0,02^*$
γ_{CH_3} (энтр. ед.)	-	$1,19 \pm 0,18$
NE	64(97)	130(207)
NRN	51(62)	51(69)
γ (ккал/моль)	1,21	1,97

* Исходя из значений $\Delta H_{R.}^{\ddagger}$ или $\Delta S_{R.}^{\ddagger}$ для метила, этила, изопропила и трет.-бутила. Из данных для этих радикалов следует $\gamma = 1,43 \pm 0,02$ энтр. ед.

Таблица 6

Сопоставление экспериментальных и вычисленных значений $\lg k$ и активационных параметров для реакции



1. и 2. - параллельные независимые экспериментальные данные.
3. Исходя из средних значений $\lg A$ и E для вариантов 1. и 2.
4. Совместная обработка данных обоих параллельных источников.
5. Расчет с использованием уравнения (23) в рамках схемы с $\lg A_0 = 14,64$.
6. Расчет с использованием уравнений (23) и (24) в рамках схемы с учетом непостоянства энтропии активации.

$\Delta T_{\text{эксп}}$ - экспериментально исследованный диапазон температур в $^\circ\text{K}$.

Экстраполированные значения $\lg k$ приведены в скобках.

№ III	$\lg k$			$\lg A$	E ккал/моль	$\Delta T_{\text{эксп}}$
	360°	450°	590°			
1.	(-7,30)	-2,34	2,38	17,53	40,90	443 - 596
2.	-7,14	-2,45	(2,00)	16,30	38,60	359 - 450
3.	-7,21	-2,39	2,19	16,90	39,70	-
4.	-7,17	-2,27	2,37	17,3 \pm 0,2	40,3 \pm 0,4	359 - 596
5.	-6,30	-2,01	2,08	14,64	35,52	-
6.	-6,78	-2,04	2,48	16,97*	39,12*	-

* Вычислено согласно уравнению Аррениуса по значениям при 360 и 590°K . $\Delta S^\ddagger = 13,5$, $\Delta H^\ddagger = 38,23$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кондратьев В.Н., Кинетика химических газовых реакций. Изд. АН СССР, М., 1958.
2. Робинсон П., Холбрук К., Мономолекулярные реакции. "Мир", М., 1975.
3. Веденеев В.И., Кибкало А.А., Константы скорости газофазных мономолекулярных реакций. "Наука", М., 1972.
4. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. "Химия", М., 1970.
5. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. "Химия", Л., 1977.
6. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. . Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. "Наука", М., 1974.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

И.А. К о п п е л ь , Р.И. П и к в е р , А.Ю. С ю - г и с , Э.Р. С у у р м а а , Э.Т. Л и п п м а а . Исследование методом ионного циклотронного резо- нанса с Фурье-преобразованием влияния строения и сольватационных эффектов на основность некоторых анионов в газовой фазе	5
И.А. К о п п е л ь , У.Х. М ё л ь д е р , М.Б. К о - м и з а р о у . Ab initio SCF LCAO MO расчеты молекул. II. Потенциалы ионизации	21
И.А. К о п п е л ь , У.Х. М ё л ь д е р . Расчеты свойств молекул по методу ППДП/2. I. Средство к протону. Сопоставление с экспериментом	43
И.А. К о п п е л ь , У.Х. М ё л ь д е р , Р.И. П и к - в е р . Расчеты молекул методом ППДП/2. 2. Потен- циалы ионизации	83
В.И. Г а л к и н , Р.А. Ч е р к а с о в . Связь строения с реакционной способностью. I. К пробле- ме стерического эффекта	III
Р.В. С е н д е г а , Н.Г. Г о р б а т е н к о , Р.В. В и з г е р т . Алкиловые и алкениловые эфиры сульфокислот. XXVI. Ультрафиолетовые спек- тры и интегральные интенсивности полос валентных колебаний сульфогруппы в эфирах сульфокислот ...	I33
В.А. П а л ь м , Р.Я. Х и о б . Эффекты строения в кинетике газофазного гомолиза	I49

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.
Том XVIII. Вып. I(65). Сентябрь 1981.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.
ССР, 202400. г.Тарту, ул.Пилкооли, 18.

Ответственный редактор В. Вайли.

Подписано к печати 5.02.1982.

МВ 02996.

Формат 60x84/16.

Бумага офсетная № 2.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 10,0.

Учтно-издательских листов 9,35.

Печатных листов 10,75.

Тираж 400.

8ак. № 136.

Цена I руб. 40 коп.

Типография ТГУ, ССР, 202400, ул.Пилкооли, 14.